

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Estudio teórico de la intensidad en infrarrojo de la banda de
tensión gel grupo carbonilo**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Manuel Fernández Nuñez

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322355858

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

SECCION DE QUIMICAS

ESTUDIO TEORICO DE LA INTENSIDAD EN INFRARROJO DE LA BANDA DE TENSION DEL GRUPO CARBONILO

623611844

i 35038020

MEMORIA

Para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

presentada por

MANUEL FERNANDEZ NUÑEZ

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

Nº Registro33227.....

CATEDRA DE ESTRUCTURA ATOMICO-MOLECULAR DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

y

LABORATORIO DE QUIMICA CUANTICA DEL INSTITUTO DE QUIMICA FISICA "ROCASOLANO"

Madrid, noviembre de 1974

Este trabajo está dedicado a todas
las personas que con su ayuda directa o
indirecta han hecho posible su realización

Esta memoria ha sido realizada en la Cátedra de Estructura Atómico-Molecular de la Universidad Complutense y en el Laboratorio de Química Cuántica del Instituto de Química - Física «Rocasolano», bajo la dirección del profesor D. Jesús Morcillo Rubio y del doctor D. Yves Gabriel Smeyers Guillemín a quienes expreso mi más sincero agradecimiento.

Igualmente agradezco sus atenciones a los doctores D. Ernesto Gallego García y D. Jose Manuel Orza Segade, y a mi compañero del Laboratorio de Química Cuántica D. Alfonso Hernández Laguna las útiles discusiones que hemos mantenido.

Finalmente quiero hacer patente aquí mi reconocimiento al Ilmo. Sr. Dr. D. Carlos Sánchez del Río y al personal del Centro de Cálculo de la J.E.N., sin cuya ayuda no hubiera podido concluirse esta memoria.

El estudio de la relación entre las intensidades en infrarrojo y la estructura molecular se basa en la dependencia de los valores de la intensidad en las bandas características con la distribución electrónica molecular. En el caso de las cetonas y aldehídos la localización de la banda de tensión del grupo carbonilo y los numerosos estudios que se han hecho de su estructura electrónica hacen que sea posible relacionar las variaciones de distribución electrónica en el grupo carbonilo al cambiar los sustituyentes R_1 y R_2 de moléculas R_1R_2CO , con las correspondientes variaciones de intensidad.

En los últimos años una parte del trabajo del departamento de Química-Física de la Universidad Complutense se ha dirigido hacia estos temas, tanto en su aspecto experimental (se ha medido con precisión la intensidad integrada de la banda de tensión CO en 33 compuestos carbonílicos en total), como en su aspecto teórico. En este último sentido se ha demostrado a partir de correlaciones empíricas que la intensidad de la banda de tensión CO está influenciada fundamentalmente por los efectos inductivo e hiperconjugativo de los sustituyentes. El desarrollo experimentado en los últimos años por los métodos de cálculo de la Química Cuántica nos ha impulsado a intentar aplicar estos métodos a nuestro campo de investigación, lo que constituye el objeto principal de esta memoria.

La aplicación de los métodos de cálculo basados en la aproximación π -electrónica al cálculo de intensidades de la banda de tensión CO ya fue intentada por S. Besnainou y S. Bratoz mediante el método de Pariser-Parr, con resultados más bien mediocres. Aunque nosotros hemos dedicado un capítulo a estos mé-

dos los electrones de valencia, en particular los CNDO/2 e INDO que habían sido probados para otros problemas en el laboratorio de Química Cuántica del Instituto de Química-Física «Rocasolano»

En nuestro trabajo hemos tropezado con tres tipos de dificultades, que hemos tratado de separar y resolver:

- a) Las propias de la naturaleza aproximada de los métodos de cálculo empleados. Particularmente ha sido difícil la elección de la geometría en que se han de efectuar dichos cálculos. La resolución de este problema ha conducido a encontrar una relación entre los índices de Wiberg calculados mediante el método CNDO y la longitud de enlace experimental.
- b) Las que proceden de la suposición de que la vibración de tensión CO es localizada. Hemos llegado a la conclusión de que, a efectos de hacer cálculos cuantitativos de la intensidad esta aproximación no puede usarse indiscriminadamente
- c) Las causadas por la imprecisión propia de las medidas experimentales de intensidades, que a veces hace difícil decidir si las aproximaciones empleadas son correctas o no. Hemos desarrollado un método estadístico que permite relacionar entre sí las intensidades de las cetonas estudiadas y detectar las medidas anómalas sin hacer referencia a la estructura electrónica.

Para efectuar nuestro estudio hemos seleccionado entre las moléculas $R_i R_j CO$ en las que se conoce la intensidad, las que corresponden a poner en R_i y R_j los radicales H, Me, Et, iPr y tBu en todas las combinaciones posibles, excepto el formaldehído, en el que el valor experimental de la intensidad tiene una imprecisión mucho mayor que en las demás moléculas.

TEORIA DE LOS ESPECTROS DE VIBRACION

En este capítulo se hace una revisión del planteamiento y resolución del problema de las vibraciones moleculares, dentro de las aproximaciones de Born-Oppenheimer y del campo de fuerzas armónico generalizado. En algunos aspectos (fundamentalmente en la separación de variables del hamiltoniano mecanocuántico de vibración) el tratamiento es original. En conjunto hemos intentado hacer un resumen claro, pero condensado, de la teoría básica necesaria para abordar el cálculo teórico de intensidades y frecuencias de absorción en infrarrojo, de moléculas poliatómicas.

I.1.-Potencial de vibración molecular

Según la aproximación de Born-Oppenheimer ⁽¹⁾, las funciones de vibración moleculares pueden obtenerse resolviendo una ecuación de Schrödinger con un potencial efectivo dado por:

$$U(\vec{R}_\alpha) = E_e(\vec{R}_\alpha) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_\alpha \cdot Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad [1]$$

donde \vec{R}_α son los vectores de posición de los núcleos y E_e la energía de un estado electrónico con los núcleos fijos en \vec{R}_α . El estado electrónico será siempre el fundamental, ya que los fotones infrarrojos no poseen energía suficiente para causar excitaciones electrónicas, y las transiciones entre niveles de vibración de estados electrónicos excitados son muy poco probables. La función $U(\vec{R}_\alpha)$ puede determinarse de varias formas:

a) Las transiciones entre los niveles de energía vibracionales dan lugar a los espectros infrarrojos y Raman moleculares, por lo

cir lo mejor posible los espectros. Una revisión de los métodos basados en esta condición puede encontrarse en (2).

- b) Los cálculos teóricos de $E_{el}(\vec{R}_\alpha)$ permiten obtener $U(\vec{R}_\alpha)$ en forma de tabla, a la que se ajusta a posteriori una función adecuada. Un ejemplo en el que se encuentra bibliografía interesante puede ser el cálculo de Clementi (3).
- c) Derivando la expresión analítica de la energía (4).
- d) Aplicando el teorema de Hellmann-Feynman (5).
- e) Aplicando el teorema de Virial (6).
- f) Aplicando la teoría de perturbaciones (7).

La forma b) tiene la desventaja de que E_{el} solo puede determinarse en forma aproximada, mientras que la forma a) falla por la necesidad de suponer a priori una forma funcional del potencial, con una serie de parámetros que son los que en realidad se determinan. Las demás formas presentan dificultades de cálculo y no suelen dar buenos resultados, por lo que se emplean muy poco. Debe notarse que unos mismos datos experimentales pueden ser obtenidos con potenciales distintos, sobre todo si estos datos no son muy abundantes.

Es de esperar que la mejor forma de determinar los potenciales de vibración molecular sea en la actualidad combinar adecuadamente las formas a) y b), lo que no ha sido posible hasta que el desarrollo de la Química Cuántica ha permitido obtener aproximaciones suficientemente buenas de $E_{el}(\vec{R}_\alpha)$.

Cualquiera que sea la forma de $U(\vec{R}_\alpha)$ y las coordenadas en que lo queramos expresar, puede probarse a aproximarlo mediante un desarrollo en serie de Taylor, truncado a partir de los términos cuadráticos. Este es el fundamento del campo de fuerzas armónico generalizado que se simboliza muchas veces por las iniciales G.F.F.

I.2.-Coordenadas de desplazamiento

Dado que a toda molécula puede asignarse una geometría de equilibrio (estable en unos casos o indiferente en otros), es de esperar que $U(\vec{R}_\alpha)$ posea un mínimo (estricto o no, según que el equilibrio sea estable o indiferente). En estas condiciones, en vez de definir la posición de los átomos por su vector de posición \vec{R}_α referido a un sistema de referencia arbitrario, conviene emplear los vectores de desplazamiento:

$$\vec{r}_\alpha = \vec{R}_\alpha - \vec{R}_\alpha^0 \quad [2]$$

donde \vec{R}_α^0 corresponde a cada átomo en su posición de equilibrio.

Análogamente:

$$\begin{aligned} x'_\alpha &= X_\alpha - X_\alpha^0 \\ y'_\alpha &= Y_\alpha - Y_\alpha^0 \\ z'_\alpha &= Z_\alpha - Z_\alpha^0 \end{aligned} \quad [3]$$

serán las "coordenadas de desplazamiento" del átomo α . La función $U(\vec{R}_\alpha)$ podrá expresarse en términos de las coordenadas de desplazamiento y desarrollarse en serie de Taylor en torno a la posición de equilibrio ($x'_\alpha = y'_\alpha = z'_\alpha = 0$):

$$U(\vec{R}_\alpha) = U_0 + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i \cdot x_j + \dots \quad [4]$$

donde x_i simboliza a x'_α , y'_α ó z'_α según convenga, y N es el número de átomos de la molécula. Como $U(\vec{R}_\alpha)$ es mínima para $x_i = 0$ será $\left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_0 = 0$, y como representa un potencial, es indiferente tomar $U_0 = 0$, con lo que:

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i \cdot x_j + \dots \quad [5]$$

Cuando la posición de equilibrio de la molécula es estable (mínimo de U estricto) los átomos vibran en torno a su posición de equi

[5] serán de menor orden que los cuadráticos y los despreciaremos, dejando

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} x_i x_j \quad [6]$$

donde f_{ij} son las llamadas constantes de fuerza para las coordenadas cartesianas de desplazamiento.

Cuando el equilibrio es indiferente (mínimo de U no estricto) el tratamiento sigue siendo válido, aunque para probarlo es conveniente esperar a que se haya hablado de las coordenadas internas y de los modos normales con frecuencia nula (apartados 9 y 11). El potencial [6] es equivalente al potencial armónico de las moléculas diatómicas, por lo que se llama potencial armónico generalizado (G.F.F.).

I.3-Forma matricial de la ecuación de Schrödinger para las vibraciones.

Según el apartado anterior, la ecuación de Schrödinger para las vibraciones de los núcleos sería, en coordenadas de desplazamiento:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \frac{\hbar^2}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} x_i x_j \right] \psi(x_i) = E \psi(x_i) \quad [7]$$

donde $m_i = m_\alpha$ cuando x_i representa x_α , y_α ó z_α . La ecuación [7] sólo es separable directamente si $f_{ij} = f_{ii} \delta_{ij}$, es decir si $U = \frac{1}{2} \sum_i f_{ii} x_i^2$. En el caso general, la separación puede lograrse mediante un cambio de variable adecuado, para cuya determinación es conveniente expresar los operadores $\hat{T} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\hbar^2}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$ y $V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} x_i x_j$ en forma de matrices.

Ordenando las coordenadas x_i en una matriz fila \tilde{x} y las constantes de fuerza f_{ij} en una matriz cuadrada F :

$$F = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & \dots & f_{1N} \\ f_{21} & f_{22} & \dots & f_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{N1} & f_{N2} & \dots & f_{NN} \end{pmatrix} \quad [9]$$

es inmediato interpretar $\sum \sum f_{ij} \cdot x_i \cdot x_j$ como el producto $\tilde{x} F x$ (donde x es la matriz columna traspuesta de \tilde{x}), es decir

$$V = \frac{1}{2} \tilde{x} F x \quad [10]$$

Si definimos un operador matricial \tilde{P}_x :

$$\tilde{P}_x = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_1}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_2}, \dots, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_N} \right) \quad [11]$$

que al actuar sobre una función, ψ , da una matriz fila:

$$\tilde{P}_x \psi = \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x_1}, -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x_2}, \dots, -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x_N} \right) \quad [12]$$

el operador \hat{T} puede escribirse como producto de tres matrices

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \tilde{P}_x M^{-1} P_x \quad [13]$$

donde P_x está definido por la matriz traspuesta de \tilde{P}_x y M es una matriz diagonal dada por $M_{ij} = m_i \delta_{ij}$, por lo que $(M^{-1})_{ij}$ será δ_{ij}/m_i .

I.4.-Transformaciones lineales de coordenadas

Dos conjuntos de coordenadas $\{q\}$ y $\{q'\}$ están relacionados por una transformación lineal cuando puede escribirse:

$$q'_i = \sum_j A_{ij} q_j \quad [14]$$

siendo A una matriz de coeficientes numéricos. Ordenando las coordenadas en matrices columna será:

$$q' = A q \quad [15]$$

o bien, si se ordenan en matrices fila:

$$\tilde{q}' = \tilde{q} \tilde{A} \quad [16]$$

como puede comprobarse aplicando la regla de multiplicación de matrices. En particular, se puede pasar de las coordenadas cartesianas

una matriz B :

$$q = B x \quad [17]$$

Si definimos ahora el operador \tilde{P}_q como

$$\tilde{P}_q = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_1}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots \right) \quad [18]$$

y \tilde{P}_q como su traspuesta, es fácil encontrar la relación con \tilde{P}_x ó P_x :

Como $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} = -i\hbar \sum_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial x_j} \right) \frac{\partial}{\partial q_i}$ y $q_i = \sum_j B_{ij} x_j$, resulta:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} = -i\hbar \sum_i B_{ij} \frac{\partial}{\partial q_i}, \text{ y por tanto:} \quad P_x = \tilde{B} P_q \quad [19]$$

Además:

$$2V = \tilde{x} F x = \tilde{q} \tilde{B}^{-1} F B^{-1} q = \tilde{q} F_q q$$

$$\text{donde} \quad F_q = \tilde{B}^{-1} F B^{-1} \quad [20]$$

y resulta fácil comprobar que [20] equivale a :

$$(F_q)_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right) \quad [21]$$

1.5.- Coordenadas normales

Si bien la ecuación [7] no es directamente separable, puede resolverse mediante una transformación lineal de las coordenadas. Sea

$$x = L Q \quad [22]$$

entonces, según [17] y [19] será

$$2H = \tilde{P}_x M^{-1} P_x + \tilde{x} F x = \tilde{P}_q (L^{-1} M^{-1} \tilde{L}^{-1}) P_q + \tilde{Q} (\tilde{L} F_x L) Q \quad [23]$$

Bastaría ahora que las matrices $(L^{-1} M^{-1} \tilde{L}^{-1})$ y $(\tilde{L} F_x L)$ fuesen ambas diagonales para que H fuese separable en las coordenadas $Q = L^{-1} x$.

La matriz L podría no existir, o no ser única, por lo que debemos encontrar un método sistemático para hallarla. Empecemos por efectuar una primera transformación

$$x = M^{-1/2} \eta \quad [24]$$

$$2H = \tilde{P}_x M^{-1} P_x + \tilde{x} F_x x = \tilde{P}_\eta P_\eta + \tilde{\eta} F_\eta \eta \quad [25]$$

$$F_\eta = M^{-1/2} F_x M^{-1/2} \quad [26]$$

o, lo que es lo mismo:

$$(F_\eta)_{ij} = \frac{(F_x)_{ij}}{\sqrt{m_i \cdot m_j}} \quad [27]$$

Hagamos ahora una segunda transformación:

$$\eta = N Q \quad [28]$$

entonces

$$2H = \tilde{P}_\eta P_\eta + \tilde{\eta} F_\eta \eta = \tilde{P}_Q N^{-1} N^{-1} P_Q + \tilde{Q} \tilde{N} F_\eta N Q \quad [29]$$

Como según [21] la matriz F_η será simétrica, resultará diagonalizable por una matriz ortogonal. Exigiendo que N sea esta matriz:

$$\tilde{N} = N^{-1} \text{ (ortogonal)} \quad [30]$$

$$2H = \tilde{P}_Q P_Q + \tilde{Q} \Lambda Q \quad [31]$$

La matriz $L = M^{-1/2} N$ existirá siempre, y es única. Las coordenadas Q , definidas por

$$x = L Q = (M^{-1/2} N) Q \quad [32]$$

se llaman normales, y con ellas la ecuación de Schrödinger [7] se convierte en:

$$\left(\sum_i -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_i \Lambda_i Q_i^2 \right) \psi(Q_i) = E \psi(Q_i) \quad [33]$$

separable en 3N ecuaciones parciales

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \Lambda_i Q_i^2 \right) \phi = \epsilon \phi \quad [34]$$

formalmente análogas a la de un oscilador armónico de masa unidad y constante de fuerza Λ_i , por lo que

$$\phi_v(Q) = N_v e^{-\xi^2/2} H_v(\xi) \quad [35]$$

$$\xi = \sqrt{\alpha} Q ; N_v = \left[\left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{2^v (v!)} \right]^{1/2} \quad [36]$$

$$\alpha = \frac{2\pi\nu}{\hbar} \equiv \frac{\sqrt{\Lambda_i}}{\hbar} \quad [37]$$

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad [38]$$

Las funciones de onda totales se construirán formando productos de

propias serán la suma de los correspondientes valores de :

$$\Psi = \phi_{v_1}(Q_1) \cdot \phi_{v_2}(Q_2) \dots \phi_{v_{3N}}(Q_{3N}) \quad [39]$$

$$E(v_1, v_2, \dots, v_{3N}) = \sum_i (v_i + \frac{1}{2}) h\nu_i \quad [40]$$

$$\nu_i = \frac{\sqrt{A_i}}{2\pi}$$

I.6.-Nomenclatura de los niveles y transiciones

La energía del nivel de vibración más bajo se obtiene haciendo $v_i = 0$ en [40], esta energía, $\sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2}$, es la energía residual. Los niveles en los que todos los números cuánticos son cero excepto uno que vale la unidad se llaman fundamentales. Cuando el valor del único número cuántico excitado es mayor que uno, los correspondientes niveles se llaman sobretonos. Por último, los casos en que más de un número cuántico sea distinto de cero se llaman combinaciones.

Como casi todas las transiciones de absorción parten del nivel más bajo (a la temperatura ordinaria es el más poblado) se nombran con arreglo al nivel de llegada. Así hay:

- a) bandas fundamentales.
- b) sobretonos.
- c) bandas de combinación, que pueden ser de suma o de diferencia.

Estas últimas están producidas por transiciones entre dos niveles excitados.

I.7.-Intensidad de las transiciones. Reglas de selección

La intensidad integrada de una banda debida a la transición entre los niveles i y j , de frecuencia ν_{ij} , viene determinada por el

$$A_{\lambda} = (N_i - N_j) \frac{1}{1000 c} B_{ij} \quad [41]$$

siendo N_i y N_j los números de moléculas en los niveles i y j por mol de sustancia y c la velocidad de la luz. Cuando la absorción de energía se considera debida exclusivamente a la interacción del vector eléctrico de un campo electromagnético con el momento dipolar, \vec{p} , del sistema el coeficiente B_{ij} viene dado por la expresión (9)

$$B_{ij} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} \langle \psi_i | \vec{p} | \psi_j \rangle^2 \quad [42]$$

donde ψ_i y ψ_j son las funciones de onda del estado inicial y final respectivamente. Desarrollando \vec{p} en serie de Taylor de las coordenadas normales y reteniendo solamente los términos lineales será

$$\vec{p} = \vec{p}_0 + \sum_{\lambda} \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_{\lambda}} \right) Q_{\lambda} \quad [43]$$

$$\langle \psi_i | \vec{p} | \psi_j \rangle = \vec{p}_0 \langle \psi_i | \psi_j \rangle + \sum_{\lambda} \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_{\lambda}} \right) \langle \psi_i | Q_{\lambda} | \psi_j \rangle \quad [44]$$

sustituyendo ahora ψ_i y ψ_j por sus expresiones obtenidas según [39] y sabiendo que:

$$\langle \phi_v | \phi_{v'} \rangle = \delta_{vv'} \quad [45]$$

resulta

$$\langle \phi_v | Q_{\lambda} | \phi_{v'} \rangle = \begin{cases} \left(\frac{v+1}{2\alpha} \right)^{1/2} & \text{si } v' = v+1 \\ \left(\frac{v}{2\alpha} \right)^{1/2} & \text{si } v' = v-1 \\ \text{cero} & \text{si } v' \neq v \pm 1 \end{cases} \quad [46]$$

(con α definido por [37])

Introduciendo [45] y [46] en [44] y sustituyendo en la expresión de B_{ij} obtenemos:

$$B_{ij} = \begin{cases} \frac{2}{3\hbar^2 v_{\lambda}} \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_{\lambda}} \right|^2 & \text{si } v' = v \pm 1 \\ \text{cero} & \text{si } v' \neq v \pm 1 \end{cases} \quad [47]$$

Interpretando [47] podemos decir que en las aproximaciones de armonicidad mecánica (funciones del oscilador armónico en coordenadas normales) y armonicidad eléctrica (\vec{p} función lineal de las Q) sólo están permitidas las bandas fundamentales y las de dife-

solo número cuántico vibracional. Por razones de población, a la temperatura ordinaria las bandas de diferencias serán muy poco intensas, por lo que en el espectro sólo aparecerían las bandas fundamentales, con una intensidad:

$$A_{\lambda} = \frac{\pi N}{3000 c} \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_{\lambda}} \right|^2 \quad [48]$$

(obtenida sustituyendo [47] en [41])

Experimentalmente estas predicciones se cumplen bastante bien: las bandas fundamentales son las más intensas, y satisfacen la relación [48] , pero tambien aparecen otras bandas, casi siempre poco intensas, asignables a sobretonos o bandas de combinación. Hay muchas razones que explican la presencia de estas bandas. Por una parte, el potencial sólo es aproximadamente cuadrático. Además, tampoco el momento dipolar es exactamente función lineal de las coordenadas. En bastantes casos alguna banda fundamental no a parece en el espectro, o es muy poco intensa. Esto es debido a que $\left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_{\lambda}} \right|$ puede ser nulo o muy pequeño, lo que suele ocurrir si la molécula posee gran simetría. Este es el conocido caso de las moléculas diatómicas homonucleares, que no presentan ninguna banda en el espectro infrarrojo.

1.8.-Modos normales

Cada coordenada normal Q_i es una combinación de las coordenadas de desplazamiento tal que:

$$Q_i = \sum_j (L^{-1})_{ij} x_j = \sum_j (N^{-1})_{ij} \cdot \sqrt{m_j} \cdot x_j \quad [49]$$

y la separación de variables efectuada mediante este cambio de variable en la ecuación de Schrödinger [7] equivale desde el punto de vista clásico a estudiar las vibraciones de una molécula de N átomos como la superposición de $3N$ osciladores armónicos independien

son una visualización de estos osciladores armónicos. Para lograr la demos a las coordenadas de desplazamiento x_j unos incrementos iguales a L_{jk} , con k prefijado. Según [49] las coordenadas normales se incrementarían en:

$$\Delta Q_i = \sum_j (L^{-1})_{ij} \Delta x_j = \sum_j (L^{-1})_{ij} L_{jk} = \delta_{ik} \quad [50]$$

es decir, con esta elección de los incrementos Δx_j sólo afectamos a la coordenada normal Q_k , dejando constantes las demás. Haciendo una representación gráfica de los incrementos $\Delta x_j = L_{jk}$ obtendremos el modo normal correspondiente a Q_k . Como existe una correspondencia biunívoca entre cada modo normal y su coordenada, y entre ésta y una frecuencia fundamental es corriente mezclar indistintamente los tres conceptos. Así, hablaremos más adelante de "modos normales de frecuencia nula", en vez de "coordenadas normales de frecuencia nula", refiriéndonos sin embargo a la misma cuestión

I.9.-Coordenadas internas. Coordenadas de valencia

Las coordenadas de desplazamiento no son las mejores para plantear el problema vibracional. Las coordenadas normales, $Q = L^{-1}x$, pueden obtenerse a partir de cualquier combinación previa de las coordenadas cartesianas de desplazamiento. Sea:

$$q = B x \quad [51]$$

una combinación lineal arbitraria de éstas, entonces:

$$2T = \tilde{P}_x M^{-1} P_x = \tilde{P}_q (B M^{-1} \tilde{B}) P_q = \tilde{P}_q G P_q \quad [52]$$

$$2V = \tilde{x} F_x x = \tilde{q} \tilde{B}^{-1} F_x B^{-1} q = \tilde{q} F q \quad [53]$$

donde:

$$G_{ij} = \sum_k \frac{B_{ik} B_{jk}}{m_k} \quad [54]$$

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \quad [55]$$

Se suele reservar el nombre de coordenadas internas a combinaciones lineales de las cartesianas de desplazamiento que sa-

de la separación de los movimientos de traslación y rotación). Entre las coordenadas internas las más importantes son las llamadas coordenadas de valencia, que pueden describirse esquemáticamente por las siguientes propiedades:

1) Todas ellas son variaciones en longitudes o ángulos de enlace con respecto a sus posiciones de equilibrio.

2) Las hay de cuatro clases:

a) Tensión de enlace ("stretching"). Miden la variación de las longitudes de enlace en la vibración.

b) Flexión de enlace ("bending"). Miden la variación del ángulo entre dos enlaces.

c) Flexión fuera del plano ("bond plane deformation"). Miden la variación del ángulo formado por un enlace y el plano de otros dos.

d) Torsión. Miden la variación en el ángulo diedro formado por tres enlaces, uno a continuación de otro.

3) Las derivadas segundas del potencial de vibración respecto a estas coordenadas son las constantes de fuerza de la molécula,

$f_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j}$. El potencial de vibración se representa abreviadamente por $2U = \sum_i \sum_j f_{ij} q_i q_j = \tilde{q} \cdot F \cdot q$.

4) Para describir las vibraciones de una molécula formada por N átomos, bastan $3N - 6$ coordenadas de valencia, y las seis coordenadas de Eckart, correspondientes a las traslaciones y rotaciones globales de la molécula. En moléculas lineales solo cinco de las coordenadas de Eckart son independientes, por lo que se necesitan $3N - 5$ coordenadas de valencia. Las coordenadas de Eckart corresponden a constantes de fuerza nulas.

5) Dado que nos referimos a vibraciones de pequeña amplitud, las coordenadas de valencia se pueden considerar siempre combina-

nes o torsiones. Si las deformaciones fuesen grandes las coordenadas angulares dejarían de ser proporcionales a sus tangentes trigonométricas y el tratamiento podría no ser válido.

I.10.-Obtención de las coordenadas normales a partir de las internas. Matriz G.

En coordenadas internas el hamiltoniano de vibración será

$$2H = \tilde{P}_x M^{-1} P_x + \tilde{x} F_x x = \tilde{P}_q B M^{-1} \tilde{B} P_q + \tilde{q} \tilde{B}^{-1} F_x B^{-1} q \quad [56]$$

que, definiendo $G_{ij} = \sum_k B_{ik} B_{jk} / m_k$ y $F = \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j}$, queda en la forma :

$$2H = \tilde{P}_q G P_q + \tilde{q} F q \quad [57]$$

La matriz G fué introducida por Wilson (10) y juega un papel importante en la teoría de las vibraciones moleculares. Si llamamos L a la matriz que relaciona las coordenadas internas con las normales, $q = L Q$, y recordando la expresión del hamiltoniano en coordenadas normales:

$$2H = \tilde{P}_Q P_Q + \tilde{Q} \Lambda Q \quad [58]$$

se ve que L está definida por las condiciones:

$$L^{-1} G L^{-1} = E \quad [59]$$

$$\tilde{L} F L = \Lambda \quad [60]$$

(recuerdese la ecuación [23] y sustituyase M^{-1} por G).

Teniendo en cuenta [59] y [60] una condición necesaria para encontrar L es:

$$L^{-1} \cdot G \cdot F \cdot L = \Lambda \quad [61]$$

ecuación que debe usarse con precaución ya que no define unívocamente a L. Para obtener las coordenadas normales se empieza por reducir G a la unidad mediante la transformación

$$q = G^{1/2} \chi \quad [62]$$

en ella $2T = \tilde{P}_q G P_q$ pasa a ser $\tilde{P}_\chi P_\chi$ y $2V = \tilde{q} F q$ pasa a $\tilde{\chi} (G^{1/2} F G^{1/2}) \chi$ donde $(G^{1/2} F G^{1/2})$ es una matriz simétrica, por lo que podremos redu-

sea $\Lambda = N \tilde{Q}$, $N' = N$. Es inmediato entonces que $2T$ pasa a ser $F_Q P_Q$ y $2V$ pasa a $\tilde{Q} \Lambda Q$, y

$$L = G^{1/2} N \quad [63]$$

$$\Lambda = \tilde{N} (G^{1/2} F G^{1/2}) N \quad [64]$$

I.11.-Coordenadas con constante de fuerza cero

Cuando obtenemos las coordenadas normales de una molécula a partir de sus $3N$ coordenadas de desplazamiento encontramos cinco, seis, o a veces más (según tratemos con moléculas lineales, no lineales, con rotaciones internas libres, etc.) coordenadas normales correspondientes a frecuencia nula, es decir $\Lambda_{ii} = 0$, donde $\Lambda = \tilde{L} F_x L$. Si bien esto (aparte de la degeneración) no presenta ningún problema especial, nos permite en cambio separar los movimientos de traslación y rotación globales de la molécula y reducir el orden de las matrices que hay que manejar. Por otra parte Λ_{ii} es una constante de fuerza, $\Lambda_{ii} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial Q_i^2} \right)$, por lo que el hecho de que pueda ser nula nos resalta la existencia de combinaciones lineales de las coordenadas de desplazamiento con constantes de fuerza nulas, es decir, combinaciones de las que no depende el potencial de vibración. Así serán las coordenadas:

$$q_1 = \sum_{\alpha=1}^N x_{\alpha} \quad [65]$$

$$q_2 = \sum y_{\alpha} \quad [66]$$

$$q_3 = \sum z_{\alpha} \quad [67]$$

pues corresponden a traslaciones globales de la molécula según los tres ejes, y las:

$$q_4 = \sum_{\alpha=1}^N (Y_{\alpha} z_{\alpha} - Z_{\alpha} y_{\alpha}) \quad [68]$$

$$q_5 = \sum (Z_{\alpha} x_{\alpha} - X_{\alpha} z_{\alpha}) \quad [69]$$

$$q_6 = \sum (X_{\alpha} y_{\alpha} - Y_{\alpha} x_{\alpha}) \quad [70]$$

donde $(X_{\alpha} Y_{\alpha} Z_{\alpha})$ son las coordenadas del átomo α respecto del centro de gravedad de la molécula, pues corresponden a rotaciones globales alrededor de los ejes X, Y, y Z respectivamente (recuérdese

I.12.-Separación de la traslación y rotación

Considérense las siguientes coordenadas:

$$q_1 = \sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha} \quad q_2 = \sum_{\alpha} m_{\alpha} y_{\alpha} \quad q_3 = \sum_{\alpha} m_{\alpha} z_{\alpha} \quad [71]$$

$$\begin{aligned} q_4 &= \sum_{\alpha} m_{\alpha} (Y_{\alpha} z_{\alpha} - Z_{\alpha} y_{\alpha}) \\ q_5 &= \sum_{\alpha} m_{\alpha} (Z_{\alpha} x_{\alpha} - X_{\alpha} z_{\alpha}) \\ q_6 &= \sum_{\alpha} m_{\alpha} (X_{\alpha} y_{\alpha} - Y_{\alpha} x_{\alpha}) \end{aligned} \quad [72]$$

llamadas "de Eckart". Se puede comprobar que se trata de coordenadas de constante de fuerza cero, y son independientes, excepto si la molécula es lineal (en este caso una de las tres últimas es combinación de las otras dos, y todo lo que digamos a continuación se referirá a las cinco coordenadas restantes en vez de a las seis).

Formemos un conjunto de coordenadas internas en el que seis de ellas sean las de Eckart

$$q = B x$$

y separemos q y B en submatrices:

$$q = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} \quad [73]$$

donde q_1 y B_1 se refieren a las coordenadas de Eckart y q_2 y B_2 a las demás. Por ser q_1 coordenadas de constante de fuerza cero, la matriz F será de la forma:

$$F = \begin{pmatrix} 0 & \vdots & 0 \\ - & - & - \\ 0 & \vdots & F \end{pmatrix} \quad [74]$$

y la matriz G :

$$G = \begin{pmatrix} B_1 M^{-1} \tilde{B}_1 & \vdots & B_1 M^{-1} \tilde{B}_2 \\ - & - & - \\ B_2 M^{-1} \tilde{B}_1 & \vdots & B_2 M^{-1} \tilde{B}_2 \end{pmatrix} \quad [75]$$

supongamos que las coordenadas q_2 son tales que:

$$B_2 M^{-1} \tilde{B}_1 = B_1 M^{-1} \tilde{B}_2 = 0 \quad [76]$$

(se suele reservar el nombre de coordenadas internas sólo para las que cumplen este requisito). Entonces:

$$G = \begin{pmatrix} G_1 & \vdots & 0 \\ - & - & - \\ 0 & \vdots & G_2 \end{pmatrix} \quad [77]$$

iguales dimensiones puede operarse con las cajas superiores e inferiores por separado, o lo que es lo mismo, al construir las coordenadas normales las q_1 sólo se mezclarán entre sí, y análogamente las q_2 .

Cuando los ejes X Y Z son los ejes principales de la molécula G_1 es ya diagonal, con

$$G_{11} = G_{22} = G_{33} = M = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha}$$

$$G_{44} = I_x, \quad G_{55} = I_y, \quad G_{66} = I_z$$

y las coordenadas [71] y [72] son ya coordenadas normales.

Las coordenadas de valencia descritas anteriormente cumplen automáticamente las condiciones [76] y tienen la ventaja de poseer un significado químico inmediato, ya que corresponden a deformaciones de enlaces o grupos de enlaces. Por tanto, si se conocen las constantes de fuerza correspondientes, el problema vibracional se reduce a escoger $3N - 6$ (ó $3N - 5$ en moléculas lineales) coordenadas de valencia, encontrar la correspondiente matriz G y operar como se describe en la pag. 44, para obtener las coordenadas normales y las frecuencias correspondientes.

I.13.-Vectores de Wilson

Si bien la matriz G puede construirse directamente a partir de las expresiones $G = B M^{-1} B^T$ y $q = B x$, resulta muy útil dividir la matriz B en vectores $\vec{s}_{i\alpha}$ correspondientes a cada coordenada i y a cada átomo α , de la siguiente forma:

$$B = \begin{pmatrix} \vec{s}_{11} & \vec{s}_{12} & \dots & \vec{s}_{1N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vec{s}_{s1} & \vec{s}_{s2} & & \vec{s}_{sN} \end{pmatrix} \quad [78]$$

donde N es el número de átomos y $s = 3N - 6$ ó $s = 3N - 5$ en moléculas lineales.

De esta forma

$$G_{ij} = \sum_k \frac{B_{ik} \cdot B_{jk}}{m_k} = \sum_{\alpha} \frac{\vec{s}_{i\alpha} \cdot \vec{s}_{j\alpha}}{m_{\alpha}} \quad [79]$$

coordenada i y el átomo α ($\vec{s}_{i\alpha}$) y para la coordenada j y el mismo átomo ($\vec{s}_{j\alpha}$). Esta forma de producto escalar tiene la ventaja de hacer innecesario especificar las orientaciones de los ejes en el sistema de referencia cartesiano.

Teniendo en cuenta que $B_{ij} = \frac{\partial q_i}{\partial x_j}$ será $\sum_j B_{ij} = \text{grad } q_i$, es decir el significado físico de los vectores $\vec{s}_{i\alpha}$, llamados vectores de Wilson, es el del gradiente de q_i cuando todos los átomos excepto el α están fijos. Por tanto, la dirección de $\vec{s}_{i\alpha}$ será aquella en que un desplazamiento del átomo α produce el máximo incremento en q_i . El módulo de $\vec{s}_{i\alpha}$ será igual a la variación de q_i en la dirección de máximo incremento, cuando el desplazamiento de α sea la unidad.

A continuación veremos con más detalle los valores de $\vec{s}_{i\alpha}$ para las coordenadas de valencia.

a) Coordenadas de tensión de enlace

En ellas q_i es la variación de la distancia internuclear. Evidentemente (fig 1.a) la dirección más eficaz de desplazamiento está a lo largo de la línea que une ambos átomos, y en sentido contrario a la posición del otro átomo. Además los vectores \vec{s}_{t1} y \vec{s}_{t2} serán unitarios. Para la coordenada $q_1 = \Delta r_{12}$ todos los $\vec{s}_{i\alpha}$ con $\alpha \neq 1$ ó 2 serán nulos, ya que al fijar 1 y 2 los desplazamientos en los demás átomos no afectan a r_{12} . En el caso en que i y j se refieran a coordenadas de tensión se pueden obtener expresiones sencillas para G_{ij} . Definiendo $\vec{e}_{\alpha\beta}$ como los vectores unitarios en las direcciones $\alpha \rightarrow \beta$, sería, si $q_i = \Delta r_{12}$ y $q_j = \Delta r_{23}$

$$G_{ii} = \frac{\vec{e}_{21} \cdot \vec{e}_{21}}{m_1} + \frac{\vec{e}_{12} \cdot \vec{e}_{12}}{m_2} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad [80]$$

$$G_{ij} = \frac{\vec{e}_{21} \cdot \vec{e}_{23}}{m_2} = \frac{\cos \theta_{123}}{m_2} \quad [81]$$

b) Flexión de enlace

q_1 es ahora la variación del ángulo $\psi(1-2-3)$ entre los enlaces 1-2 y 2-3 (fig 1-b). El vector \vec{s}_{i1} será perpendicular al enlace 1-2, y "hacia fuera", ya que ésta es la dirección en que el desplazamiento del átomo 1 es más efectivo para el crecimiento de la coordenada $\Delta\psi$. Análogamente se determina la dirección de \vec{s}_{i3} . Las longitudes de \vec{s}_{i1} y \vec{s}_{i3} serán $\frac{1}{r_{12}}$ y $\frac{1}{r_{23}}$ respectivamente, ya que un desplazamiento (si $\Delta\psi$ es pequeño, $\Delta\psi = \Delta \tan \psi$) de 1 en la dirección de \vec{s}_{i1} hace cambiar ψ en una cantidad proporcional a $\frac{1}{r_{12}}$. Análogamente \vec{s}_{i3} .

Para estudiar el vector \vec{s}_{i2} recurriremos al siguiente artificio: Sea \vec{u}_{i2} un desplazamiento cualquiera del átomo 2, que dé lugar a una variación $\Delta\psi$, del ángulo ψ . Manteniendo ahora el ángulo de enlace en su valor $(\psi + \Delta\psi)$ desplazamos la molécula deformada (fig 1.c) de forma que 2 vuelva a su posición inicial. Entonces 1 y 3 quedarán desplazados en sendos vectores \vec{u}_1 y \vec{u}_3 de forma que $\vec{u}_2 = -\vec{u}_1 - \vec{u}_3$. En particular \vec{u}_2 corresponderá a la dirección y magnitud de máximo gradiente cuando \vec{u}_1 y \vec{u}_3 también lo hagan, es decir cuando $\vec{u}_1 = \vec{s}_{i1}$ y $\vec{u}_3 = \vec{s}_{i3}$ con lo que

$$\vec{s}_{i2} = -\vec{s}_{i1} - \vec{s}_{i3} \quad [83]$$

Escribiendo ahora los vectores $\vec{s}_{i\alpha}$ en terminos de los vectores unitarios \vec{e}_{21} y \vec{e}_{23} en la dirección de los enlaces 2-1 y 2-3 obtendremos

$$\vec{s}_{i1} = \frac{\cos \psi \vec{e}_{21} - \vec{e}_{23}}{r_{12} \sin \psi} \quad [84]$$

$$\vec{s}_{i3} = \frac{\cos \psi \vec{e}_{23} - \vec{e}_{21}}{r_{23} \sin \psi} \quad [85]$$

$$\vec{s}_{i2} = -\vec{s}_{i1} - \vec{s}_{i3} = \frac{(r_{12} - r_{23} \cos \psi) \vec{e}_{23} + (r_{23} - r_{12} \cos \psi) \vec{e}_{21}}{r_{12} r_{23} \sin \psi} \quad [86]$$

válido para $0 < \psi < \pi$ es decir moléculas no lineales. En el caso de moléculas lineales, el plano en que tiene lugar la flexión está indeterminado, y es necesario definir uno mediante un punto auxiliar.

Se usan con menos frecuencia por lo que no las estudiaremos aquí. Pueden encontrarse en⁽¹¹⁾.

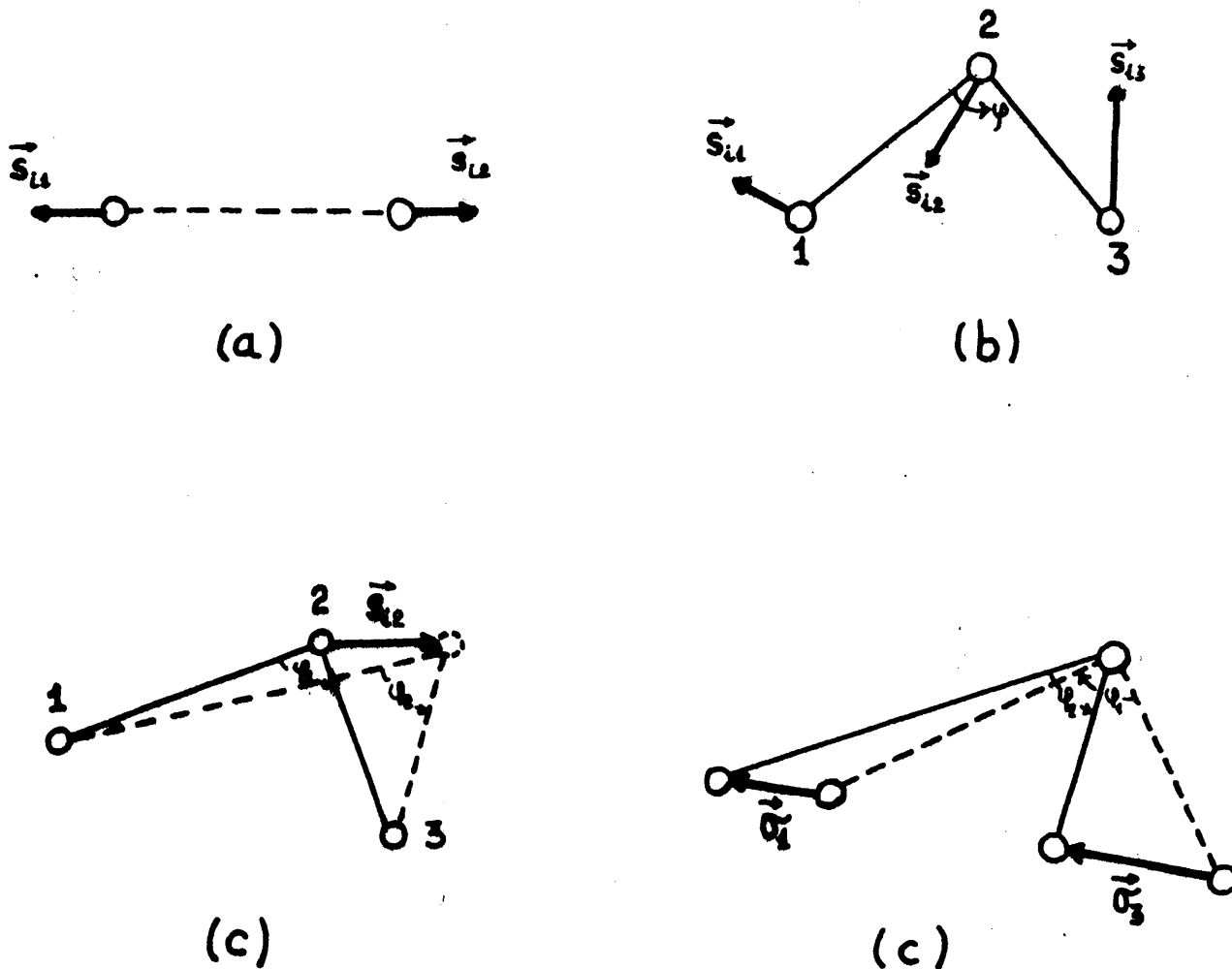


FIGURA 1 Vectores de Wilson para coordenadas de tension (a) y de flexion (b). Artificio para obtener el vector \vec{s}_{12} de las coordenadas de flexion.

INTERACCION ENTRE MATERIA Y RADIACION

En este capítulo se estudia la relación de la intensidad de las transiciones entre niveles de energía con los parámetros de la teoría de la radiación de Einstein B_{ij} , B_{ji} y A_{ji} . Se deducen las formulas I-41 y I-42 empleadas en el capítulo anterior y se estudia la influencia del disolvente sobre la intensidad de las bandas de vibración.

En líneas generales hemos seguido la exposición del libro de F.L. Pilar ⁽¹²⁾ y el trabajo publicado en Anales ⁽¹³⁾ por Biarge, Morcillo y Herranz, en los que se emplea la teoría semi clásica ordinaria, ya que, en nuestro caso, conduce a los mismos resultados que la aplicación de la teoría de Direc. El lector que esté interesado en ésta y en su aplicación al estudio de la interacción radiación-materia puede encontrar una introducción clara y sencilla en el libro de Avery ⁽¹⁴⁾.

En este mismo capítulo se incluye un breve estudio del método experimental empleado para medir las intensidades utilizadas y una referencia a sus unidades, pues desgraciadamente se emplean varios sistemas en la bibliografía.

II.1.-Intensidad de absorción. Aspectos generales

La ley más sencilla que gobierna la intensidad de absorción de radiación es la de Lambert-Bouger que relaciona el logaritmo del cociente entre intensidad incidente y transmitida con el espesor de la muestra absorbente:

$$\ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \alpha(\nu) \cdot b \quad [1]$$

el coeficiente de absorción, que es característico de la sustancia y función de la frecuencia.

La ley de Lambert-Bouguer data de 1760 y suele expresarse también como

$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-\alpha(\nu) \cdot b} \quad [2]$$

En 1852 Beer demostró que el coeficiente de absorción $\alpha(\nu)$ es directamente proporcional a la concentración de moléculas de la sustancia absorbente, lo que permite formular la llamada ley de Beer-Lambert o, sencillamente, la ley de Lambert:

$$\log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \epsilon(\nu) \cdot M \cdot b \quad [3]$$

donde M es la concentración molar y $\epsilon(\nu)$ se llama coeficiente de extinción molar. Los logaritmos empleados son ahora decimales, por lo que los coeficientes $\epsilon(\nu)$ y $\alpha(\nu)$ se relacionan según

$$\alpha(\nu) = 2.303 \cdot M \cdot \epsilon(\nu) \quad [4]$$

De acuerdo con la ley de Lambert el coeficiente de extinción sería independiente de la concentración lo que no siempre es exacto. Las desviaciones de la ley se deben a asociaciones moleculares del soluto a altas concentraciones, a la ionización en ácidos, bases y sales o a causas parecidas. Recientemente se ha demostrado teóricamente⁽¹⁵⁾ y confirmado experimentalmente⁽¹⁶⁾ que el cumplimiento de la ley de Lambert requiere además que la molécula en estudio no posea actividad óptica.

Cada banda cubre normalmente un dominio apreciable de frecuencias, por lo que resulta de gran interés definir una intensidad propia de cada banda, independiente de la frecuencia, y que pueda relacionarse con la estructura de la molécula absorbente.

Fundamentalmente (aunque hay muchas más, vease⁽¹⁷⁾) se han empleado dos definiciones:

a) ν_2 se define como

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \alpha(\nu) d\nu \quad [6]$$

$\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción, y según [1] podrá ponerse:

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \alpha(\nu) d\nu = \frac{1}{b} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu \quad [7]$$

b) La intensidad integrada. Se define como

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \mathcal{E}(\nu) d\nu = \frac{1}{bM} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu \quad [8]$$

Cuando b se expresa en cm, M en moles/litro y ν en número de ondas (cm^{-1}) se obtiene A en las llamadas unidades practicas $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$ que son las recomendadas por la IUPAC⁽¹⁸⁾. Cuando en vez de logaritmos decimales se emplean logaritmos neperianos se obtiene la intensidad en las unidades de Ramsay-Jones, que se relaciona con las unidades prácticas multiplicando por un factor:

$$A \text{ (unidades prácticas)} = 0.4343 A \text{ (de Ramsay-Jones)}$$

Como la mayor parte de la bibliografía sobre intensidades de la banda de tensión CO se encuentra en las unidades de Ramsay-Jones las hemos empleado también en esta memoria. Algunos autores encuentran recomendable definir las integrales [7] y [8] respecto al logaritmo de ν en vez de frente a ν . Se obtiene así

$$\Gamma = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \mathcal{E}(\nu) d \ln \nu = \frac{1}{bM} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d \ln \nu \quad [9]$$

Debido a que la diferencia entre los extremos de la banda, $(\nu_2 - \nu_1)$, suele ser pequeña frente a la frecuencia, ν , de la banda, puede escribirse (pues $d \ln \nu = d\nu/\nu$)

$$\Gamma_i \simeq A_i / \nu_i \quad [10]$$

Se ha escrito⁽¹⁹⁾ que la definición [9] se relaciona más satisfactoriamente con los parámetros moleculares que la [7]. En nuestra opinión no habrá diferencia mientras la relación entre la anchura de la banda y su frecuencia permita factorizar ésta fuera de la integral [9] y obtener [10].

De lo dicho hasta aquí podría deducirse que para determinar la intensidad de una banda bastaría integrar (por ejemplo numéricamente a partir del contorno experimental de la banda)

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu = \frac{1}{bM} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu = A \quad [11]$$

Desgraciadamente el cociente $I_0(\nu)/I(\nu)$ no se puede determinar con toda precisión, ya que al tener la rendija de los espectrografos una cierta anchura, la radiación registrada no es estrictamente monocromática. Debido a ello la magnitud que se determina experimentalmente es la intensidad integrada aparente, A , dada por

$$B = \frac{1}{bM} \int \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu \quad [12]$$

En principio, si llamamos S a la anchura de rendija sería

$$A = \lim_{S \rightarrow 0} [B(S)]$$

pero este límite no es accesible experimentalmente, debido a dificultades de extrapolación⁽²⁰⁾, por lo que se han desarrollado otros métodos para obtener indirectamente la intensidad. La mayoría de ellos están, al menos parcialmente, basados en la hipótesis de forma lorentziana de las bandas, justificada por Ramsay⁽²¹⁾ y reformada en sus consecuencias en nuestro laboratorio⁽²²⁾ para obtener los datos de las tablas II.1 y II.2 tomados de las referencias 22, 23 y 24.

Naturalmente todas estas dificultades introducen un error que se ve aumentado por la imposibilidad de medir con precisión la absorción en las alas de la banda, que hace que por término general las medidas de intensidades estén afectadas de una imprecisión absoluta del orden del 10% y aún mayor. Afortunadamente el carácter sistemático de los errores más importantes hace que las intensidades medidas por un mismo método se puedan comparar entre sí cometiendo un error mucho menor. En el caso de los datos em-

dades de Ramsey-Jones $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$).

COMPUESTO	ν	$A \cdot 10^{-3}$	COMPUESTO	ν	$A \cdot 10^{-3}$
H CO Me	1728	14,7	Me CO tBu	1710	17,1
" CO Et	1738	16,1	" CO nPe	1721	17,8
" CO iPr	1739	19,6	Et CO Et	1721	16,5
" CO tBu	1726	20,0	" CO nPr	1719	16,6
Me CO Me	1718	18,5	" CO iPr	1717	15,4
" CO Et	1722	18,2	" CO tBu	1707	12,9
" CO nPr	1721	18,0	nPr CO nPr	1717	15,9
" CO iPr	1718	17,8	" CO iPr	1716	15,8
" CO nBu	1721	19,2	iPr CO "	1717	15,8
" CO iBu	1721	17,0	" CO tBu	1707	12,6
" CO sBu	1716	17,8	" CO "	1686	11,6

n = normal, i = iso, s = sec, t = terc.

Me = metilo, Et = etilo, Pr = propilo, Bu = butilo, Pe = pentilo

TABLA II.2: Parámetros A_{co} y ν_{co} para compuestos $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-R}$ disueltos en cloroformo. (Unidades de la tabla II.1)

R	ν	$A \cdot 10^{-3}$	R	ν	$A \cdot 10^{-3}$
H	1705	27,5	nBu	1684	22,0
Me	1681	23,7	iBu	1683	21,5
Et	1686	22,8	sBu	1681	21,3
nPr	1682	24,2	tBu	1675	19,6
iPr	1683	21,5	nPe	1683	23,6

sBu = sec-butilo

nPe = pentilo

como se deducirá en el capítulo III.

II.3.-Transiciones entre estados

Consideremos dos estados de un sistema, llamamos i al de energía más baja y j al de más alta. Si el sistema se encuentra inicialmente en el estado i , puede pasar al j absorbiendo luz de frecuencia dada por la condición de Bohr

$$\nu = \frac{E_j - E_i}{h} \quad [13]$$

La probabilidad de que esta transición inducida por una radiación externa se produzca puede suponerse proporcional a la densidad de energía de la radiación, $\rho(\nu)$:

$$P_{i \rightarrow j} = B_{ij} \cdot \rho(\nu) \quad [14]$$

y el factor de proporcionalidad B_{ij} se llama coeficiente de Einstein para la absorción inducida, que depende de la naturaleza de los estados i y j , y una vez fijados éstos puede considerarse constante. Si el átomo estuviera inicialmente en el estado de energía más alta, j , tendría una cierta probabilidad A_{ji} de "caer" espontáneamente al estado i , emitiendo un fotón de frecuencia dada por [13]. Además puede suponerse que la luz de frecuencia ν ayude de algún modo a la transición $j \rightarrow i$, de forma que para una densidad de energía $\rho(\nu)$ sea:

$$P_{j \rightarrow i} = A_{ji} + B_{ji} \rho(\nu) \quad [15]$$

Los parametros A_{ji} y B_{ji} son los coeficientes de Einstein para la emisión espontánea e inducida respectivamente, y junto con el B_{ij} introducido antes son los parámetros fundamentales del estudio de la interacción de un sistema con la radiación.

Los coeficientes de Einstein serán independientes de que exista equilibrio termodinámico entre el sistema y la radiación.

guientes condiciones:

1º) El número de sistemas en cada estado debe cumplir la ley, de Maxwell-Boltzmann

$$\frac{N_j}{N_i} = \exp \left(- \frac{E_j - E_i}{kT} \right) = \exp \left(-h\nu/kT \right) \quad [16]$$

2º) La densidad de energía de la radiación estará dada por la ley de Planck⁽²⁵⁾:

$$\rho(\nu) = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3 [\exp(h\nu/kT) - 1]} \quad [17]$$

3º) Por haber equilibrio habrá de ser

$$N_i P_{i \rightarrow j} = N_j P_{j \rightarrow i} \quad [18]$$

Sustituyendo [14] y [15] en [18] se obtiene:

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{P_{i \rightarrow j}}{P_{j \rightarrow i}} = \frac{B_{ji} \rho(\nu)}{A_{ji} + B_{ji} \rho(\nu)} \quad [19]$$

y sustituyendo [19] en [16] y despejando $\rho(\nu)$ se obtiene:

$$\rho(\nu) = \frac{A_{ji}}{e^{h\nu/kT} B_{ij} - B_{ji}} \quad [20]$$

Como [20] y [17] han de ser idénticas para cualquier valor de ν es necesario que

$$B_{ij} = B_{ji} \quad [21]$$

y que

$$A_{ji} = \frac{8 \pi h}{c^3} \nu^3 B_{ji} \quad [22]$$

En el análisis precedente, que fue dado primeramente por Einstein⁽²⁶⁾ en 1917, se supone que el único mecanismo por el que el sistema puede cambiar de estado es la absorción o emisión de luz. En condiciones ordinarias esto es cierto para el paso del estado de energía más baja al de más alta, pero puede no serlo para el paso inverso. Este es el problema de la relajación, que si bien no tiene importancia en la espectroscopía infrarroja, puede tenerla en otras espectroscopías (por ejemplo en RMN). En infrarrojo, visible y ultravioleta la frecuencia ν es suficientemente grande para que la emisión espontánea (cuyo coeficiente es proporcional a ν^3) sea mucho más importante que los efectos de

II.4.-Hamiltoniano de una partícula en un campo electromagnético

Para calcular el coeficiente de Einstein para la absorción inducida, B_{ij} , es necesario plantear la ecuación Schrödinger de una partícula en un campo electromagnético, que se obtiene a partir del hamiltoniano clásico. En este apartado llegaremos a la expresión de este hamiltoniano, y en el siguiente aplicaremos las reglas de Schrödinger para obtener la correspondiente ecuación.

La función de Hamilton se define a partir de las coordenadas, q_i , y sus momentos conjugados, p_i , por la expresión

$$H(p_i, q_i) = \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i) \quad [23]$$

donde \mathcal{L} es la función de Lagrange. En campos conservativos

$$\mathcal{L} = T - V \quad [24]$$

siendo T la energía cinética y V una función escalar tal que la fuerza F sea

$$\vec{F} = - \text{grad } V \quad [25]$$

o, lo que es lo mismo

$$\vec{F}_i = - \frac{\partial V}{\partial q_i} \quad [26]$$

En campos no conservativos (como el electromagnético) la Lagrangiana puede definirse de una forma análoga a [24] :

$$\mathcal{L} = T - U \quad [27]$$

con tal que las fuerzas puedan escribirse en la forma

$$F_i = - \frac{\partial U}{\partial q_i} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial U}{\partial \dot{q}_i} \right) \quad [28]$$

en donde U es una función de las coordenadas y velocidades, que queda determinada por la ec. [28] y suele llamarse "potencial generalizado".

Sobre una partícula de masa m y carga q en un campo electromagnético actúa la llamada fuerza de Lorentz:

$$\vec{F} = q \vec{E} + \frac{q}{c} (\vec{v} \wedge \vec{B}) \quad [29]$$

donde v es la velocidad de la partícula, c la de la luz, \vec{E} el

confundirse con sus coordenadas generalizadas q_i . Según las ecuaciones de Maxwell⁽²⁷⁾

$$\text{rot } \vec{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad [30]$$

lo que indica que ni siquiera la fuerza eléctrica $q\vec{E}$, considerada aisladamente, es conservativa. Sin embargo también ha de ser

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad [31]$$

lo que indica que el campo \vec{B} puede expresarse como rotacional de un vector \vec{A} :

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A} \quad [32]$$

que sustituido en [30] conduce a:

$$\text{rot } \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\text{rot } \vec{A}) = \text{rot} \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = 0 \quad [33]$$

Es decir si bien $\text{rot } \vec{E} \neq 0$, en cambio

$$\text{rot} \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = 0 \quad [34]$$

y podremos hacer

$$\vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = - \text{grad } \phi \quad [35]$$

$$\vec{E} = - \text{grad } \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad [36]$$

Sustituyendo en la fuerza de Lorentz [29] es

$$\vec{F} = q \left\{ - \text{grad } \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{1}{c} (\vec{v} \wedge \text{rot } \vec{A}) \right\} \quad [37]$$

Para demostrar que esta expresión puede derivarse de un potencial $U(q, \dot{q})$ que satisface la ecuación [28] hay que efectuar un cálculo bastante tedioso, del que damos las líneas generales. Cada componente F_x , F_y , F_z se halla por separado, desarrollando, $(\vec{v} \wedge \text{rot } \vec{A})$ en función de v_x , v_y , v_z , $\frac{\partial A_x}{\partial x}$, $\frac{\partial A_x}{\partial y}$, ..., $\frac{\partial A_z}{\partial z}$ y teniendo en cuenta que al ser

$$\frac{dA_g}{dt} = \frac{\partial A_g}{\partial t} + (v_x \cdot \frac{\partial A_g}{\partial x} + v_y \cdot \frac{\partial A_g}{\partial y} + v_z \cdot \frac{\partial A_g}{\partial z})$$

se podría escribir

$$(\vec{v} \wedge \text{rot } \vec{A})_g = \frac{\partial}{\partial g} (\vec{v} \cdot \vec{A}) - \frac{dA}{dt} + \frac{\partial A_g}{\partial t} \quad [38]$$

(con $g = x, y, \text{ ó } z$)

tras que $\frac{dA}{dt}$ resulta del movimiento de la partícula, que hace variar el punto en que se calcula A_j . Sustituyendo finalmente [38] en el desarrollo de [37] se obtiene

$$F_x = -q \left\{ \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{1}{c} \left[\dot{y} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) - \dot{z} \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \right] \right\} \quad [39]$$

y análogamente F_y y F_z , que pueden obtenerse por permutación cíclica de las variables x, y, z en [39]. Para hallar $U(q, \dot{q})$ se recurre a su analogía con un potencial ordinario. Sería

$$-U = \int_0^x F_x dx + f(y, z) = \int_0^y F_y dy + g(x, z) = \int_0^z F_z dz + h(x, y) \quad [40]$$

y haciendo uso de las relaciones

$$\int_0^x \frac{\partial A_x}{\partial t} dx = \int_0^x \dot{y} \frac{\partial A_x}{\partial y} dx = x \frac{\partial A_x}{\partial t}$$

(y todas las permutaciones cíclicas)

$$U = q\phi - \frac{q}{c} (A_x \dot{x} + A_y \dot{y} + A_z \dot{z}) \quad [41]$$

La Lagrangiana del sistema será

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{q}{c} (\dot{x} A_x + \dot{y} A_y + \dot{z} A_z) - q\phi \quad [42]$$

Como los momentos conjugados se definen por

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \quad [43]$$

resulta $p_x = m\dot{x} + \frac{q}{c} A_x$ y análogamente p_y, p_z . Según [23]

$H(p, q)$ será:

$$\begin{aligned} H &= p_x \dot{x} + p_y \dot{y} + p_z \dot{z} - \mathcal{L} = q\phi + \sum_{j=x,y,z} (m\dot{q}_j^2 + \frac{q}{c} \dot{q}_j A_j) - \frac{1}{2} m \dot{q}^2 - \frac{q}{c} \dot{q} A_q = \\ &= \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + q\phi = \frac{1}{2m} \left[(m\dot{x})^2 + (m\dot{y})^2 + (m\dot{z})^2 \right] + q\phi \quad [44] \end{aligned}$$

Sustituyendo ahora $m\dot{x}, m\dot{y}, m\dot{z}$ por sus valores deducidos según [43] se obtiene, finalmente

$$H = \frac{1}{2m} \left[\left(p_x - \frac{q}{c} A_x \right)^2 + \left(p_y - \frac{q}{c} A_y \right)^2 + \left(p_z - \frac{q}{c} A_z \right)^2 \right] + q\phi \quad [45]$$

Para obtener la ecuación de Schrödinger de una partícula en un campo electromagnético hay que igualar los efectos sobre la función de ondas del operador de energía total

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad [46]$$

y del operador hamiltoniano, definido según las siguientes reglas⁽²⁸⁾:

1º) Se plantea la función de Hamilton clásica, en coordenadas cartesianas. Debe resultar una forma cuadrática en los momentos, independiente de las coordenadas, mas una función exclusiva de las coordenadas. Eventualmente puede aparecer otro sumando de la forma $\sum_i p_i f(q_1 \dots q_N)$

2º) Se sustituye la expresión $\sum_i p_i f(q_1 \dots q_N)$ si la hubiera por su versión "simetrizada":

$$\sum_i p_i f(q_1 \dots q_N) \rightarrow \sum_i \frac{1}{2} (p_i f(q_1 \dots q_N) + f(q_1 \dots q_N) p_i) \quad [47]$$

3º) Se aplica la regla de correspondencia entre impulso clásico y operador impulso

$$p_i \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \quad [48]$$

La simetrización es imprescindible para que la interpretación estadística de la función de onda sea adecuada, y se debe a la diferencia entre el álgebra ordinaria (conmutativa) y la de operadores (no conmutativa).

Según [45]

$$H = \frac{1}{2m} \left[\left(\mathbf{p}_x - \frac{q}{c} \cdot \mathbf{A}_x \right)^2 + \dots \right] + q\phi \quad [49]$$

desarrollando los cuadrados, simetrizando y aplicando [48] obtenemos el operador:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \nabla^2 + \frac{q^2}{c^2} |\vec{A}|^2 - \frac{\hbar q}{ic} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} - \frac{2\hbar q}{ic} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \right) + q\phi \quad [50]$$

Como para una radiación electromagnética es

$$\phi = 0, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad [51]$$

Si el campo electromagnético es débil, el efecto del término $\frac{q^2}{c} |\vec{A}|^2$ es despreciable frente al del siguiente, con lo que resulta el hamiltoniano de campo débil

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (-\hbar^2 \nabla^2 - \frac{2\hbar q}{ic} \vec{A} \cdot \vec{\nabla}) \quad [53]$$

que es el que normalmente se emplea para estudiar la interacción de una partícula con la luz. Para un sistema de N partículas de carga q_j y masa m_j , con un potencial interno V_{int} (por ejemplo $V_{int} = \sum_{i,j} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$) el hamiltoniano de campo débil será

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\nabla_j^2}{m_j} + V_{int} - \frac{\hbar}{ic} \sum_j \frac{q_j}{m_j} \vec{A}_j \cdot \vec{\nabla}_j \quad [54]$$

que en ausencia de radiación externa es el hamiltoniano ordinario de un sistema de varias partículas

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\nabla_j^2}{m_j} + V_{int} \quad [55]$$

Por tanto la parte característica del hamiltoniano de interacción de un sistema con la radiación será

$$\hat{H}' = -\frac{\hbar}{ic} \sum_j \frac{q_j}{m_j} \vec{A}_j \cdot \vec{\nabla}_j \quad [56]$$

II.6.-Teoría de la absorción inducida: Caso de una sola partícula y radiación polarizada.

Para realizar un estudio completo de la interacción entre la materia y la radiación sería preferible emplear la teoría de Dirac⁽²⁹⁾. Sin embargo, cuando solo interesa el estudio de la absorción inducida es suficiente adoptar una teoría mas elemental basada en considerar el hamiltoniano \hat{H}' de [56] como una perturbación del \hat{H}_0 . Para facilitar el cálculo empezaremos por estudiar el caso de una partícula en una dimensión, dejando la generalización para el final.

Al restringir el tratamiento a una dimensión sólo se necesita considerar la radiación polarizada en un plano, en cuyo caso el potencial vector es ⁽³⁰⁾

$$A_x = A_x^0 \cdot \cos \left[2\pi \nu \left(t - \frac{z}{c} \right) \right] \quad [58]$$

Si la partícula se encuentra confinada en un recinto de dimensiones pequeñas frente a la longitud de onda de la luz, puede despreciarse el factor de fase $(z/c) = (z/\lambda \nu)$, con lo que

$$A_x = A_x^0 \cos 2\pi \nu t \quad [59]$$

y la perturbación \hat{H}' causada por la luz será:

$$\hat{H}' = - \frac{q}{imc} A_x^0 \cos 2\pi \nu t \frac{d}{dx} \quad [60]$$

Las soluciones estacionarias de la ecuación de Schrödinger en ausencia de perturbación se pueden expresar en la forma:

$$\psi_\lambda = \phi_\lambda \exp(-i E_\lambda t / \hbar) \quad [61]$$

donde las partes espaciales ϕ_λ son soluciones de

$$\hat{H}_0 \phi_\lambda = E_\lambda \phi_\lambda$$

Dado que las ϕ_λ forman un sistema completo, las soluciones de la ecuación

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}') \psi = i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad [62]$$

se podrán expresar como combinación lineal de las funciones [61].

Por tanto

$$\psi = \sum_\lambda c_\lambda \phi_\lambda \exp(-i E_\lambda t / \hbar) \quad [63]$$

donde los coeficientes c_λ serán funciones del tiempo. Sustituyendo [63] en [62] se obtiene

$$\begin{aligned} \sum_\lambda c_\lambda (\hat{H}_0 \phi_\lambda + \hat{H}' \phi_\lambda) \cdot \exp(-i E_\lambda t / \hbar) = \\ = \sum_\lambda (c_\lambda E_\lambda \phi_\lambda + i \hbar \phi_\lambda \frac{\partial c_\lambda}{\partial t}) \cdot \exp(-i E_\lambda t / \hbar) \end{aligned} \quad [64]$$

que, al ser $\hat{H}_0 \phi_\lambda = E_\lambda \phi_\lambda$ queda en

$$\sum_\lambda c_\lambda \hat{H}' \phi_\lambda \cdot \exp(-i E_\lambda t / \hbar) = \sum_\lambda i \hbar \phi_\lambda \frac{\partial c_\lambda}{\partial t} \exp(-i E_\lambda t / \hbar) \quad [65]$$

Multiplicando ahora por la compleja conjugada de una de las funciones ϕ_k e integrando será, debido a la ortonormalidad:

$$\sum_\lambda c_\lambda \langle \phi_k | \hat{H}' | \phi_\lambda \rangle \exp(-i E_\lambda t / \hbar) = i \hbar \frac{\partial c_k}{\partial t} \exp(-i E_k t / \hbar) \quad [66]$$

donde k es el índice de la función por la que se multiplica.

Reordenando se obtiene:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = - \frac{i}{\hbar} \sum_\lambda c_\lambda \langle \phi_k | \hat{H}' | \phi_\lambda \rangle \cdot \exp[-i (E_k - E_\lambda) t / \hbar] \quad [67]$$

$$\psi = \phi_1 \exp(-i E_1 t / \hbar) \quad [68]$$

y todos los coeficientes c_λ serían nulos, excepto c_1 que valdría la unidad. A continuación c_1 se hace menor que uno, y los demás c_λ toman valores diversos, entre cero y uno. Según la interpretación estadística de la mecánica cuántica la probabilidad de encontrar el sistema en el estado k -ésimo viene dada por el producto $c_k^* \cdot c_k$. En el instante inicial $c_k^* \cdot c_k$ vale cero para cualquier k distinto de uno, mientras que cuando ha transcurrido un tiempo t vale la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado k -ésimo. Por tanto $c_k^* \cdot c_k$ nos da la probabilidad de que el sistema pase del estado $\lambda = 1$ al $\lambda = k$, en el tiempo t . Con ello la probabilidad de transición por unidad de tiempo $P_{1 \rightarrow k}$ será:

$$P_{1 \rightarrow k} = \frac{d c_k^* c_k}{d t} \quad [69]$$

Si suponemos que las transiciones $1 \rightarrow k$ siguen una cinética de primer orden respecto a N_1 , la probabilidad de transición $P_{1 \rightarrow k}$ debe ser independiente del tiempo, y bastará evaluar la derivada [5] en un instante en el que los coeficientes c_λ con $\lambda \neq 1$ sean todavía muy pequeños y puedan despreciarse frente a c_1 . Debe notarse que esto no implica que las derivadas $\frac{\partial c_\lambda}{\partial t}$ no puedan ser de igual orden que $\frac{\partial c_1}{\partial t}$, ya que la velocidad con que varía cada coeficiente es independiente de su valor. Por tanto la ecuación [67] se convierte, para tiempos suficientemente cortos, en

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \langle \phi_k | \hat{H}' | \phi_1 \rangle \cdot e^{i \omega_k t} \quad [70]$$

donde $\omega_k = (E_k - E_1) / \hbar$. Introduciendo la perturbación \hat{H}' en forma explícita:

$$\hat{H}' = -\frac{\hbar g}{i m c} \cdot A_x^0 \cos 2 \pi \nu t \frac{d}{d x} = -\frac{\hbar g}{i m c} A_x^0 \left(\frac{e^{i 2 \pi \nu t}}{2} + \frac{e^{-i 2 \pi \nu t}}{2} \right) \frac{d}{d x}$$

se obtiene:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \frac{g}{2 \pi c} A_x^0 \langle \phi_k | \frac{d}{d x} | \phi_1 \rangle \cdot (e^{i a t} + e^{i b t}) \quad [71]$$

donde $a = 2 \pi \nu + \omega_k$ y $b = 2 \pi \nu - \omega_k$.

$$\langle \phi_k | \frac{d}{dx} | \phi_l \rangle = \frac{m}{\hbar^2} (E_k - E_l) \langle \phi_k | x | \phi_l \rangle \quad [72]$$

con lo que

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \frac{q}{2c\hbar} A_x^0 \omega_k \langle \phi_k | x | \phi_l \rangle (e^{iat} + e^{ibt}) \quad [73]$$

Integrando entre cero y t se obtiene c_k :

$$c_k = -i \frac{q A_x^0}{2c\hbar} \omega_k \langle \phi_k | x | \phi_l \rangle \left[\frac{e^{iat}}{a} + \frac{e^{ibt}}{b} \right]_0^t \quad [74]$$

Como estamos considerando transiciones de absorción el coeficiente c_k sólo será importante si

$$2\pi\nu \simeq \frac{E_k - E_l}{\hbar} = \omega_k \quad [75]$$

es decir $a \gg b$ en [74]. Como las exponenciales imaginarias son funciones acotadas podrá ponerse

$$\frac{e^{ibt}}{b} \gg \frac{e^{iat}}{a} \simeq 0 \quad [76]$$

con lo que resulta

$$c_k = -i \frac{q A_x^0}{2c\hbar} \omega_k \langle \phi_k | x | \phi_l \rangle \frac{e^{ibt} - 1}{b} \quad [77]$$

$$c_k^* c_k = \left(\frac{q A_x^0}{2c\hbar} \right)^2 \omega_k^2 \langle \phi_k | x | \phi_l \rangle^2 \frac{2 - e^{-ibt} - e^{ibt}}{b} \quad [78]$$

y empleando las relaciones $2 \cos bt = e^{ibt} + e^{-ibt}$, y $4 \sin^2(bt/2) = 2 - 2 \cos bt$:

$$c_k^* c_k = \left(\frac{q A_x^0}{c\hbar} \right)^2 \omega_k^2 \langle \phi_k | x | \phi_l \rangle^2 \frac{\sin^2(bt/2)}{b} \quad [79]$$

Al ser $b = 2\pi\nu - \omega_k$ la expresión anterior resulta función de la frecuencia (de la luz incidente). De ordinario se ilumina con luz cuya frecuencia cubre un intervalo mayor que la pequeña zona en que $c_k^* \cdot c_k$ es apreciable por lo que para hallar la probabilidad de transición total se integra la función $c_k^* \cdot c_k(\nu)$ en el rango de frecuencias cubierto por la luz incidente. Debido a que lejos de $\nu = \omega_k/2\pi$ el valor de $c_k^* c_k$ es nulo, es válido integrar de $\nu = -\infty$ a $\nu = +\infty$ cualquiera que sea el intervalo de frecuencias realmente cubierto por la luz incidente (con tal que no sea mas pequeño que el intervalo de frecuencias en

el pequeño intervalo de frecuencias en el que se absorbe resulta:

$$\int [c_k^* c_k] d\nu = \left(\frac{q A_x^0}{2c\hbar} \right)^2 \omega_k \langle \phi_k | x | \phi_1 \rangle^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin(bt/2)}{b} d\nu$$

Aplicando que $b = 2\pi\nu - \omega_k$ y que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi$$

se obtiene, para el valor de $c_k^* c_k$ independiente de la frecuencia

$$[c_k^* c_k] = \left(\frac{q A_x^0}{2c\hbar} \right)^2 \omega_k^2 \langle \phi_k | x | \phi_1 \rangle^2 t \quad [80]$$

que derivado respecto al tiempo dará, según [69], la probabilidad

$$P_{1 \rightarrow k} = \left(\frac{q A_x^0}{2c\hbar} \right)^2 \omega_k^2 \langle \phi_k | x | \phi_1 \rangle^2 \quad [81]$$

Tal como habíamos postulado $P_{1 \rightarrow k}$ resulta independiente del tiempo.

Según la teoría electromagnética la densidad de energía de una radiación (32)

$$\rho(\nu) = \frac{|\vec{E}|^2}{4\pi} \quad [82]$$

donde \vec{E} depende, en principio, de la frecuencia.

Según las ecuaciones de Maxwell

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} \quad [83]$$

y para una onda electromagnética ($\phi = 0$) será:

$$|\vec{E}|^2 = \frac{1}{c^2} \left| \frac{\partial A}{\partial t} \right|^2 \quad [84]$$

Como en nuestro caso $A_x = A_x^0 \cos 2\pi\nu t$, y $A_y = A_z = 0$, tenemos:

$$|\vec{E}|^2 = \frac{4\pi^2\nu^2}{c^2} |A_x^0|^2 \sin^2 2\pi\nu t \quad [85]$$

Promediando en el tiempo ($\overline{\sin^2 at} = \frac{1}{2}$) resulta:

$$|\vec{E}|^2 = \frac{2\pi^2\nu^2}{c^2} |A_x^0|^2 \quad [86]$$

con lo que puede escribirse

$$\left(\frac{A_x^0}{c} \right)^2 = \frac{|\vec{E}|^2}{2\pi^2\nu^2} = \frac{2\rho(\nu)}{\pi\nu^2} \approx \frac{8\pi}{\omega_k^2} \rho(\nu) \quad [87]$$

ya que en la zona en que se absorbe es $2\pi\nu \simeq \omega_k$. Sustituyendo

[87] en [82] obtenemos para la probabilidad de transición:

$$P_{i \rightarrow k} = B_{ik} \cdot \rho(\nu)$$

permite escribir, en nuestro caso (ondas planas polarizadas)

$$B_{ik} = \frac{2\pi}{\hbar^2} q^2 \langle \phi_k | x | \phi_i \rangle^2$$

II.7.-Varias partículas y radiación ordinaria

En el caso general, la densidad de energía $\rho(\nu)$ se descompone en suma de tres terminos, $\rho_x(\nu)$, $\rho_y(\nu)$, y $\rho_z(\nu)$, correspondientes a las tres componentes posibles, de forma que la probabilidad de transición es

$$P_{i \rightarrow k} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left[\langle \phi_k | q x | \phi_i \rangle^2 \rho_x(\nu) + \langle \phi_k | q y | \phi_i \rangle^2 \rho_y(\nu) + \langle \phi_k | q z | \phi_i \rangle^2 \rho_z(\nu) \right] \quad [88]$$

Si tratamos, en vez de una partícula, una molécula formada por un conjunto de cargas q_j y una transición entre dos estados de funciones de onda ϕ_n y ϕ_m respectivamente, la probabilidad de transición es

$$P_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left[\langle \phi_n | \sum_j q_j x_j | \phi_m \rangle^2 \cdot \rho_x(\nu) + \langle \phi_n | \sum_j q_j y_j | \phi_m \rangle^2 \rho_y(\nu) + \langle \phi_n | \sum_j q_j z_j | \phi_m \rangle^2 \rho_z(\nu) \right] \quad [89]$$

que proviene de suponer que la perturbación causada por la luz en el sistema es la suma de las causadas sobre cada partícula considerada independientemente.

Las expresiones

$$\begin{aligned} |\mu_{nm}^x| &= \langle \phi_n | \sum_j q_j x_j | \phi_m \rangle \\ |\mu_{nm}^y| &= \langle \phi_n | \sum_j q_j y_j | \phi_m \rangle \\ |\mu_{nm}^z| &= \langle \phi_n | \sum_j q_j z_j | \phi_m \rangle \end{aligned}$$

que serían las componentes del momento dipolar eléctrico de la molécula si $m = n$, se llaman momentos de transición según los ejes respectivos. En función de ellos

$$P_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(|\mu_{nm}^x|^2 \rho_x(\nu) + |\mu_{nm}^y|^2 \rho_y(\nu) + |\mu_{nm}^z|^2 \rho_z(\nu) \right) \quad [90]$$

La radiación que entra en un espectrógrafo puede considerarse constituida por ondas planas no polarizadas. Si tomamos

$$\rho_y(\nu) = \rho_z(\nu) = \frac{\rho(\nu)}{2}$$

y la probabilidad de transición sería

$$P_{n \rightarrow m} = \frac{\pi}{\hbar^2} \rho(\nu) \left[|\mu_{nm}^y|^2 + |\mu_{nm}^z|^2 \right] \quad [91]$$

que comparada con la expresión de Einstein $P_{m \rightarrow n} = B_{nm} \rho(\nu)$ permite escribir

$$B_{nm} = \frac{\pi}{\hbar^2} \left(|\mu_{nm}^y|^2 + |\mu_{nm}^z|^2 \right) \quad [92]$$

donde ahora los ejes OX, OY, OZ tienen que ser un sistema de referencia fijo respecto al laboratorio.

II.8.-Transiciones de vibración

En la aproximación de Born-Oppenheimer las funciones ϕ y se expresan mediante productos de la forma :

$$\phi = \phi^T \cdot \phi^R \cdot \phi^V \cdot \phi^E \quad [93]$$

en que ϕ^T es función de las coordenadas del centro de gravedad y representa el estado de traslación de la molécula, ϕ^R es función de los ángulos de Euler y representa su estado de rotación, ϕ^V es función de las coordenadas normales y representa el estado de vibración, y ϕ^E es función de las coordenadas internas de los electrones y representa el estado electrónico. Al obtener los espectros infrarrojos en condiciones experimentales ordinarias la fracción de moléculas en estados electrónicos excitados es despreciable, por lo que puede considerarse que ϕ^E es la del estado electrónico fundamental, ϕ_o^E , en las dos funciones ϕ_n y ϕ_m .

En las expresiones de $|\mu_{nm}|$ las coordenadas que aparecen en el operador son de un sistema fijo, mientras que las de las funciones son de un sistema móvil. Si definimos unas coordenadas x' y z' referidas a unos ejes que acompañan a la molécula en sus giros y tienen por origen el centro de gravedad x_o, y_o, z_o , la transformación a las coordenadas referidas a ejes fijos es

$$x = (\cos \alpha_{x'x}) x' + (\cos \alpha_{x'y'}) y' + (\cos \alpha_{x'z'}) z' + x_0 \quad [94]$$

$$z = (\cos \alpha_{z'x'}) x' + (\cos \alpha_{z'y'}) y' + (\cos \alpha_{z'z'}) z' + z_0$$

donde $\alpha_{\lambda i}$ ($\alpha = x, y, z$, $i = x', y', z'$) son los ángulos formados por los ejes x', y', z' del sistema móvil con los x, y, z del sistema fijo. Aplicando estas relaciones a la determinación de $|\mu_{nm}^x|$ se obtiene

$$|\mu_{nm}^x| = \langle \phi_n | \sum_j q_j x_j | \phi_m \rangle = \sum_j q_j \langle \phi_n | \sum_{\xi=x'y'z'} \psi_{\xi} \xi_j + x_0 | \phi_m \rangle \quad [95]$$

donde $\psi_{\xi} = \cos \alpha_{x\xi}$ y se prescinde del subíndice j por ser

$\alpha_{x\xi_j} = \text{cte} = \alpha_{x\xi}$. Con ello resulta:

$$|\mu_{nm}^x| = \sum_j q_j \left(\langle \phi_n | x_0 | \phi_m \rangle + \sum_{\xi=x'y'z'} \langle \phi_n | \psi_{\xi} \xi_j | \phi_m \rangle \right) \quad [96]$$

Como $\phi_n = \phi_n^T \cdot \phi_n^R \cdot \phi_n^V \cdot \phi_n^E$ y $\phi_m = \phi_m^T \cdot \phi_m^R \cdot \phi_m^V \cdot \phi_m^E$, ϕ^T sólo depende de las coordenadas del centro de gravedad y ϕ^R de las angulares $\alpha_{\lambda i}$:

$$|\mu_{nm}^x| = \sum_j q_j \left(\langle \phi_n^T | x_0 | \phi_m^T \rangle \langle \phi_n^R | \phi_m^R \rangle \langle \phi_n^V | \phi_m^V \rangle \langle \phi_n^E | \phi_m^E \rangle + \langle \phi_n^T | \phi_m^T \rangle \sum_{\xi} \langle \phi_n^R | \psi_{\xi} | \phi_m^R \rangle \langle \phi_n^V | \phi_0^E | \xi_j | \phi_m^V \phi_0^E \rangle \right) \quad [97]$$

Como tratamos con transiciones de vibración habrá de ser por lo menos $\phi_n^V \neq \phi_m^V$, con lo que $\langle \phi_n^V | \phi_m^V \rangle = 0$, lo que elimina el primer sumando del paréntesis, en [97]. Además $\langle \phi_n^T | \phi_m^T \rangle$ solo será distinto de cero si ϕ_n^T y ϕ_m^T corresponden a igual estado traslacional, lo que nos dice que en las transiciones activas en infrarrojo no se alteran los números cuánticos de traslación. Como $\langle \phi_n^T | \phi_n^T \rangle$ es la unidad, resulta:

$$|\mu_{nm}^x| = \sum_{\xi=x'y'z'} \langle \phi_n^R | \psi_{\xi} | \phi_m^R \rangle \langle \phi_n^V | \phi_0^E | \sum_j q_j \xi_j | \phi_m^V \phi_0^E \rangle \quad [98]$$

Al no contener ϕ^V las coordenadas de los electrones, se puede escribir:

$$\langle \phi_n^V | \phi_0^E | \sum_j q_j x_j | \phi_m^V \phi_0^E \rangle = \langle \phi_n^V | \mu_{x'} | \phi_m^V \rangle$$

donde $\mu_{x'} = \langle \phi_0^E | \sum_j q_j x_j | \phi_0^E \rangle$ es una componente del momento dipolar de la molécula respecto a los ejes móviles. Definiendo análogamente $\mu_{y'}$ y $\mu_{z'}$ queda:

$$|\mu_{nm}^x| = \sum_{\xi=x'y'z'} \langle \phi_n^R | \psi_{\xi} | \phi_m^R \rangle \langle \phi_n^V | \mu_{\xi} | \phi_m^V \rangle \quad [99]$$

Operando de la misma forma obtenemos:

$$\begin{aligned} |\mu_{nm}^y| &= \sum_{\xi} \langle \phi_n^R | \psi_{y\xi} | \phi_m^R \rangle \langle \phi_n^V | \mu_{\xi} | \phi_m^V \rangle \\ |\mu_{nm}^z| &= \sum_{\xi} \langle \phi_n^R | \psi_{z\xi} | \phi_m^R \rangle \langle \phi_n^V | \mu_{\xi} | \phi_m^V \rangle \end{aligned}$$

$$= \frac{\pi \rho(\nu)}{\hbar^2} \langle \phi_n^v | \vec{\mu} | \phi_m^v \rangle^2 \left[\left(\sum_{\xi} \langle \phi_n^R | \varphi_{\xi} | \phi_m^R \rangle \right)^2 + \left(\sum_{\xi} \langle \phi_n^R | \varphi_{\xi} | \phi_m^R \rangle^2 \right) \right] \quad [100]$$

Como lo que se mide ordinariamente es la intensidad de cada banda completa de vibración-rotación, necesitamos hallar la probabilidad de transición entre subniveles de rotación cualesquiera de los niveles de vibración que definen la banda, mientras que la fórmula [100] nos dá la probabilidad entre niveles de rotación determinados. La sumación sobre los niveles de rotación que hay que efectuar para obtener la probabilidad de transición deseada puede hacerse⁽⁴³⁾ suponiendo que las funciones ϕ^R son las del rotor libre y que la distribución de las moléculas en los niveles de rotación viene dada por la ley de Maxwell-Boltzmann, pero el resultado es casi idéntico al obtenido despreciando la cuantización rotacional⁽³⁴⁾, con lo que cada término

$$\langle \phi_n^R | \varphi_{A\xi} | \phi_m^R \rangle \cdot \langle \phi_n^R | \varphi_{A\xi'} | \phi_m^R \rangle \quad (A = y \text{ ó } z)$$

del desarrollo de los cuadrados en [100] puede sustituirse por la media clásica:

$$\overline{\varphi_{A\xi} \varphi_{A\xi'}} = \overline{\cos \alpha_{A\xi} \cos \alpha_{A\xi'}} = \frac{1}{3} \delta_{\xi\xi'}$$

con lo que resulta

$$P_{mm} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} \rho(\nu) \langle \phi_n^v | \vec{\mu} | \phi_m^v \rangle^2$$

que comparado con $P_{mm} = B_{mm} \rho(\nu)$ permite poner

$$B_{mm} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} \langle \phi_n^v | \vec{\mu} | \phi_m^v \rangle^2$$

que es la expresión [I.42] empleada para deducir las reglas de selección en el capítulo primero.

II.9.-Relación entre intensidad integrada y probabilidad de transición.

Si suponemos que la radiación incide normalmente sobre una capa de sustancia absorbente de superficie unidad y espesor dx , la energía absorbida por unidad de tiempo en esta capa, debido a

$$E_a = N_i \cdot M \cdot P_{i \rightarrow j} h \nu_{ij} dx$$

y la emitida a causa de la transición $j \rightarrow i$ será:

$$E_e = N_j \cdot M \cdot P_{j \rightarrow i} h \nu_{ji} dx$$

donde N_i y N_j son los números de moléculas en el estado i y j por cada mol de sustancia absorbente, M la concentración molar, $P_{i \rightarrow j}$ y $P_{j \rightarrow i}$ las probabilidades de transición, y $h\nu_{ij}$ la energía emitida o absorbida en cada transición. Si suponemos que el nivel i es el de energía más baja, las probabilidades de transición son:

$$P_{i \rightarrow j} = B_{ij} \rho(\nu)$$

$$P_{j \rightarrow i} = B_{ji} \rho(\nu) + A_{ji}$$

En las condiciones ordinarias de la espectroscopía infrarroja el efecto de A_{ji} es, según hacen constar Crawford y Dinsmore⁽³⁵⁾, despreciable, y el balance de energía emitida y absorbida por la capa de sustancia será

$$E_a - E_e = (N_i B_{ij} - N_j B_{ji}) \cdot M \cdot \rho(\nu) h \nu_{ij} dx$$

aplicando que $B_{ij} = B_{ji}$ y que $\rho(\nu) = \frac{I(\nu)}{c}$

$$E_a - E_e = (N_i - N_j) B_{ij} \cdot M \cdot I(\nu) \frac{h \nu_{ij}}{c} dx \quad [101]$$

donde $I(\nu)$ es la intensidad de la luz incidente. Este balance de energía debe coincidir con la intensidad neta, $(dI(\nu))$, absorbida por la capa de espesor dx , que puede expresarse a partir de la ley de Beer-Lambert:

$$I(\nu) = I_0(\nu) 10^{-\epsilon(\nu) \cdot M \cdot x}$$

$$\frac{dI}{dx} = -\epsilon(\nu) \cdot M \cdot I(\nu)$$

$$-dI(\nu) = \epsilon(\nu) \cdot M \cdot I(\nu) dx \quad [102]$$

La intensidad total absorbida por la capa vendrá dada por una integral respecto de ν . Como $\epsilon(\nu)$ sólo es apreciable en un intervalo pequeño, en él podrá considerarse $I(\nu)$ constante y sacarlo fuera de la integral:

$$E_a - E_e = \int -dI(\nu) d\nu = \int \epsilon(\nu) \cdot M \cdot I(\nu) dx d\nu = M I(\nu) dx \int \epsilon(\nu) d\nu \quad [103]$$

comparando ahora [102] y [103] resulta

$$(N_i - N_j) B_{ij} \frac{h\nu_{ij}}{c} = \int \mathcal{E}(\nu) d\nu = A_{i \rightarrow j} \quad [104]$$

Para que la expresión [104] coincida con la definición de la intensidad integrada

$$A = \frac{1}{bM} \int \log \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} d\nu \quad [105]$$

habría que expresar M en moles/cm. Debido a que en las unidades prácticas A se expresa en moles/l, hay que poner

$$A = \frac{1}{bM} \int \log \frac{I}{I_0} d\nu = (N_i - N_j) \frac{h\nu_{ij} B_{ij}}{1000 c} \quad (\text{mol}^{-1} \text{l cm}^{-2})$$

Como las bandas fundamentales de vibración se producen por transiciones de $i=0$ a $j=1$ tendríamos

$$A_\lambda = (N_0 - N_1) \frac{h\nu_\lambda B_{01}}{1000 c}$$

Si se cumple la armonicidad mecánica la intensidad de estas bandas se verá aumentada por la de todas las bandas de combinación de frecuencia ν_λ , de forma que

$$A_{\lambda(\text{TOTAL})} = \frac{h\nu_\lambda}{1000 c} \sum_{v=0}^{\infty} (N_v - N_{v+1}) B_{v,v+1}$$

Según se vió en [I-47] para vibraciones armónicas es

$$B_{v,v+1} = \frac{\pi}{3 h \nu_\lambda} \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_\lambda} \right|^2 \cdot (v+1)$$

donde \vec{p} es el momento dipolar del sistema y Q_λ la coordenada normal correspondiente a ν_λ . Así:

$$A_{\lambda(\text{TOTAL})} = \frac{\pi}{3000 c} \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_\lambda} \right|^2 \sum_{v=0}^{\infty} (N_v - N_{v+1}) \cdot (v+1)$$

Aplicando la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann a los niveles de vibración del oscilador es:

$$N_v = N_0 e^{-\frac{h\nu}{kT} v} = \frac{N_0 e^{-\frac{h\nu}{kT} v}}{Z_{vib}}$$

y usando las fórmulas de sumación:

$$\begin{aligned} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu}{kT} v} &= (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^{-1} \\ \sum_{v=0}^{\infty} v e^{-\frac{h\nu}{kT} v} &= (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^{-2} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \end{aligned}$$

resulta:

$$\begin{aligned} \sum_{v=0}^{\infty} (N_v - N_{v+1}) \cdot (v+1) &= N \\ A_\lambda &= \frac{\pi N}{3000 c} \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_\lambda} \right|^2 \quad [106] \end{aligned}$$

Conviene resaltar que a esta fórmula se llega a partir de las hi-

La cuantización rotacional ha sido considerada por Crawford y Dinsmore⁽³⁶⁾ en moléculas tromposimétricas, obteniendo

$$A_{\lambda} = f \frac{N}{3000 c} \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_{\lambda}} \right|^2 \quad [107]$$

$$f = 1 + \frac{2 B c}{\sqrt{2}} \frac{[1 + \exp(-h\nu_0/kT)]}{[1 - \exp(-h\nu_0/kT)]}$$

Para temperaturas ordinarias es muy raro que f sea mayor de 1.1, y se aproxima rápidamente a la unidad según aumenta la masa de la molécula (pues la constante rotacional B se hace menor).

Biarge, Morcillo y Herranz⁽¹³⁾ han derivado una expresión que también toma en cuenta la cuantización rotacional y es aplicable a cualquier molécula poliatómica. La expresión final es idéntica a la [107] pero ahora

$$f = \frac{\bar{\nu}_{\lambda}}{\nu_{\lambda}}$$

donde $\bar{\nu}_{\lambda}$ es una "frecuencia media" que puede obtenerse del contorno experimental de las bandas.

Como las correcciones expresadas por el factor f son siempre pequeñas, y el error experimental en la medida de intensidades es grande, en adelante emplearemos la fórmula sencilla [106] para relacionar la intensidad experimental con la derivada del momento dipolar.

II.10.-Efecto del disolvente

Experimentalmente se encuentra que las intensidades medidas en disolución son distintas (en general mayores) que las medidas en fase gaseosa. Así mismo se observa un pequeño cambio en las frecuencias de las bandas. Las razones de la variación pueden dividirse en dos tipos:

a) Interacciones específicas entre el soluto y el disolvente, tales como formación de enlaces de hidrógeno, ionización etc. Naturalmente este tipo de interacciones no puede englobarse en una

soluto.

b) Factores que modifican las propiedades dielectricas y ópticas del medio. En fase gaseosa el campo electromagnético que afecta a las moléculas es, prácticamente el campo en el vacío, mientras que en medio condensado esto no es cierto, y habría que calcular el campo efectivo.

La probabilidad de transición es proporcional a la densidad de energía $\rho(\nu)$ que se relaciona con la media del cuadrado del vector eléctrico $\vec{E}(\nu)$ de la radiación por

$$4\pi \rho(\nu) = |\vec{E}(\nu)|^2$$

Cualquier cambio en el medio que haga pasar el campo de su valor en el vacío, \vec{E}_0 , a un nuevo valor \vec{E}' hará que la densidad de energía $\rho(\nu)$ se multiplique por un factor $\left(\frac{E'}{E_0}\right)^2$, de manera que, en los casos en que no haya interacciones químicas específicas entre soluto y disolvente, será:

$$\frac{A(\text{disolución})}{A(\text{fase gaseosa})} = \left(\frac{E'}{E_0}\right)^2$$

La mayoría de las teorías para evaluar (E'/E_0) se basan en el modelo propuesto por Debye y desarrollado por Onsanger⁽³⁷⁾, en el que la molécula se trata como un sistema puntual en una cavidad esférica en el medio. La aplicación al cálculo de intensidades la hicieron independientemente Kirkwood⁽³⁸⁾ y Bauer y Magat⁽³⁹⁾, por lo que el modelo básico se llama KBM. El desarrollo es complicado aunque puede encontrarse una explicación relativamente sencilla en⁽⁴⁰⁾. Sólo diremos que la conclusión es que

$$\left(\frac{E'}{E_0}\right)^2 = \frac{\epsilon^{3/2} (n^2 + 2)^2}{(2\epsilon + n^2)^2}$$

donde ϵ es la constante dielectrica del medio, y n el índice de refracción. Según la teoría electromagnética de la luz, si la permeabilidad magnética del medio es la unidad, $\epsilon = n^2$. Como esto ocurre en la mayoría de las disoluciones, se podrá poner

expresión conocida como "ecuación de Polo-Wilson"^{(41) (42)}.

La misma teoría básica puede aplicarse al estudio de la variación de la frecuencia con el disolvente. Se considera en este caso que el oscilador que dá lugar a la transición se encuentra perturbado por un término anarmónico procedente de la interacción entre el dipolo soluto y los dipolos inducidos por él en las moléculas de disolvente que le rodean. Se llega a la relación, para disolventes no polares:

$$\frac{\nu_{\text{gas}} - \nu_{\text{dis}}}{\nu_{\text{gas}}} = C \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

donde C es una constante que depende de la molécula disuelta. En el caso en que $\epsilon = n^2$:

$$\frac{\nu_{\text{gas}} - \nu_{\text{dis}}}{\nu_{\text{gas}}} = C \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

Ha habido extensiones de la teoría que permiten estudiar el caso de disolventes polares. Una revisión bibliográfica de estos métodos puede encontrarse en⁽⁴⁷⁾. Sin embargo los resultados de aplicar todas estas teorías no son en general muy buenos⁽⁴³⁾ por lo que no pueden aplicarse indiscriminadamente.

Para nuestro objetivo, que es comparar resultados teóricos y experimentales de la intensidad, nos será suficiente comprobar que el cociente $\frac{A_{\text{dis}}}{A_{\text{gas}}}$ sea una constante, con independencia de que ésta venga dada por [108]. Se dispone de muy pocos datos de intensidades de la banda de tensión CO en fase gaseosa. En disolución disponemos de una recopilación de datos hecha por Barrow⁽⁴⁴⁾ para intensidades de compuestos carbonílicos disueltos en tetracloruro de carbono y en cloroformo. Si $(A_{\text{dis}}/A_{\text{gas}})$ es constante, el cociente de las intensidades de un mismo compuesto en disolventes distintos también sería constante. Esto se confirma, dentro del error experimental (del 5% al 10% en A), con los datos de la tabla IV. Analogamente se confirma, mediante los datos de la tabla V la re-

TABLA IV: Intensidades ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$) de ν_{CO} en CCl_4 y en CHCl_3 (44)			
COMPUESTO	$A_1 \cdot 10^{-4}$ (CHCl_3)	$A_2 \cdot 10^{-4}$ (CCl_4)	(A_1/A_2)
acetona	1,9	1,55	1,23
dietilcetona	1,9	1,55	1,23
propionaldehido	2,1	1,55	1,36
benzaldehido	2,6	2,1	1,24
benzofenona	2,4	2,2	1,09
acetofenona	2,7	2,1	1,29
acetato de metilo	2,8	2,2	1,27
acetato de etilo	3,2	2,6	1,23
propionato de etilo	3,2	2,8	1,14

TABLA V: Frecuencias (cm^{-1}) de ν_{CO} en fase gaseosa y en CCl_4 (46)			
COMPUESTO	ν_1 (gas)	ν_2 (CCl_4)	$\Delta\nu/\nu_{\text{gas}}$
acetona	1738	1719	0,014
metiletilcetona	1739	1723	0,011
metilisopropilcetona	1734	1719	0,009
metiltercbutilcetona	1726	1711	0,009
metilisobutilcetona	1736	1721	0,009
isopropiltercbutilcetona	1722	1709	0,008

II.11.-Métodos indirectos de medida de la intensidad

No queremos terminar este capítulo sin reseñar que la medida directa de intensidades de bandas no es la única forma de llegar a la intensidad integrada, que puede obtenerse por cualquier método capaz de suministrar las constantes ópticas n y k . El parámetro n es el índice de refracción ordinario, y k es una magnitud llamada "índice de absorción", tal que el índice de refracción complejo es

$$n' = n (1 - ik)$$

Tanto n como k son funciones de la frecuencia, y se relacionan con el coeficiente de absorción $\alpha(\nu)$ por la formula

$$\alpha(\nu) = 4\pi nk / \lambda$$

donde λ es la longitud de onda. Puede encontrarse bibliografía sobre estos métodos (que en general son menos precisos que la medida directa de las intensidades) en (17).

OBTENCION DE LA FUNCION DE ONDA MOLECULAR

Se estudian aquí las diversas aproximaciones que conducen a los métodos CNDO e INDO que se emplearán en el capítulo VI.

Comenzamos por examinar la estructura de las funciones de onda total y de su parte electrónica en la que aplicamos la aproximación orbital, expresando cada uno de los orbitales moleculares como combinación lineal de orbitales atómicos. Se discuten los métodos de Hartree-Fock, de Roothaan, de ortogonalización, la aproximación ZDO, y se llega, finalmente, a los métodos CNDO e INDO.

III.1.-Estructura de la función de onda molecular

Si sólo se tienen en cuenta las interacciones electrostáticas, el hamiltoniano de un sistema molecular se escribe, en unidades atómicas:

$$\hat{H}_{\text{TOTAL}} = \sum_K -\frac{\nabla_K^2}{2M_K} + \sum_{\mu} -\frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \sum_K \sum_{\mu} \frac{Z_K}{r_{K\mu}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{K < L} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad [1]$$

donde los subíndices griegos se refieren a los electrones, los latinos a los núcleos, y el significado de las letras es el usual. En la aproximación de Born-Oppenheimer ⁽⁴⁾ se supone que las funciones propias de \hat{H}_{TOTAL} pueden expresarse con suficiente aproximación por el producto:

$$\Psi(Q, q) = \varphi(Q) \cdot \psi_Q(q) \quad [2]$$

donde Q se refiere a las coordenadas nucleares y q a las electrónicas. La función $\psi_Q(q)$ es la "función de onda electrónica", que se obtiene, para cada posición determinada de los núcleos, resolviendo la ecuación:

$$\hat{H}^e \psi_Q(q) = E(Q) \psi_Q(q) \quad [3]$$

$$\hat{H}^e = \hat{H}_{\text{TOTAL}} + \sum_K \frac{\nabla_K^2}{2M_K} \quad [4]$$

Expresamos los valores propios por $E(Q)$ para resaltar su dependencia de las posiciones de los núcleos. La función $\varphi(Q)$ es la "función de onda nuclear" y se obtiene, para cada estado electrónico, resolviendo la ecuación

$$\left[\sum_{\kappa} - \frac{\nabla_{\kappa}^2}{2M_{\kappa}} + E(Q) \right] \varphi(Q) = E_e \varphi(Q) \quad [5]$$

Las energías $E(Q)$ representan por tanto el potencial de vibración para cada estado electrónico.

La aproximación de Born-Oppenheimer es suficientemente buena para el estado fundamental de las moléculas diatómicas o poliatómicas, y sólo falla en los estados excitados de moléculas poliatómicas grandes, sobre todo cuando los niveles de energía electrónica son degenerados o muy próximos. Si el potencial cuadrático admitido en el primer capítulo es válido, para obtener el potencial de vibración bastará determinar $E(Q)$ en un número suficiente de configuraciones nucleares y ajustar una función cuadrática a los valores obtenidos. De forma análoga, determinando la distribución electrónica podremos obtener las derivadas del momento dipolar respecto a las coordenadas nucleares, y con ellas la intensidad teórica de las bandas en infrarrojo. La determinación teórica del espectro infrarrojo de una molécula debe comenzar por tanto con la obtención de la solución correspondiente al estado fundamental de la ecuación

$$\left[\sum_{\mu} - \frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \sum_{\kappa} \sum_{\mu} \frac{Z_{\kappa}}{r_{\kappa\mu}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right] \psi_Q = E(Q) \psi_Q \quad [6]$$

para varias posiciones nucleares. Esta solución puede obtenerse (con mayor ó menor aproximación, según los casos y el esfuerzo empleado) por los métodos que se describen en este capítulo. Todos se basan en el teorema variacional, del que no tratamos directamente por suponerlo sobradamente conocido (un excelente tratamiento de este teorema y sus aplicaciones se encuentra en ⁽⁴⁸⁾). Para aplicar el método variacional a la ecuación [6] habrá que elegir a priori una forma de la función de onda electrónica. De esto tra

III.2.-Estructura de la función de onda electrónica

Una de las formas más cómodas para construir la función de onda de un sistema con varios electrones es asignar a cada uno de ellos una función de sus coordenadas, es decir un "orbital", y construir la función de onda total combinando los orbitales de forma adecuada. Cuando los electrones se suponen independientes y discernibles se pueden encontrar orbitales tales que la función de onda total sea un producto de ellos, uno por cada partícula. Cuando tratamos con electrones la función de onda total debe satisfacer el principio de exclusión de Pauli, es decir, debe ser antisimétrica frente a la permutación de electrones. Si se supone (al menos aproximadamente) válida la asignación de un orbital a cada electrón, podremos construir una función de ondas total antisimétrica ordenando los orbitales en un determinante de Slater:

$$\Psi = N \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \phi_3(1) & \dots \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \phi_3(2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} \quad [7]$$

donde $\phi_i(\mu)$ indica el orbital ϕ_i ocupado por el electrón μ , y N es una constante de normalización. Hemos preferido la notación de terminantal por ser más familiar a la mayoría de los químicos que el empleo del operador antisimetrizador. Esta estructura de la función de onda electrónica - un determinante de Slater construido con orbitales monoelectrónicos - es el tan conocido modelo de Hartree-Fock. Se usa tanto debido a que, para el estado electrónico fundamental de moléculas con número par de electrones, y para posiciones de los núcleos próximas a las de equilibrio, se obtienen buenos resultados (aunque, desde luego, no llegan a ser exactos). Pueden mejorarse empleando funciones de estructura más complicada, pero

den tratarse todavía más que moléculas con pocos electrones.

Una vez decidida la estructura general de la función de on da habrá que estudiar la de los orbitales monoeléctrónicos. De es to se trata a continuación.

III.3.-Estructura de los orbitales monoeléctrónicos.

Los mejores orbitales ϕ_i vendrán dados, según el teorema va riacional, por la condición de hacer mínima la integral

$$E = \langle \psi | H^e | \psi \rangle \quad [8]$$

donde H^e es el operador de la ecuación [6]. En el método de Roo- thaan se supone que cada orbital ϕ_i puede representarse por una combinación lineal de funciones adecuadas χ_μ :

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad [9]$$

Cuando los cálculos se refieren a un átomo las funciones ϕ_i se llaman "orbitales atómicos", mientras que si se refieren a una molécula se llaman "orbitales moleculares". En ambos casos las funciones χ_μ son los "orbitales de base", y todos los que se empleen forman la "base" del cálculo. En los casos más sencillos los orbitales moleculares se representan tomando como base un conjunto de orbitales atómicos centrados sobre los átomos de la molécula. A veces basta tomar un orbital atómico por cada átomo de la molécula, pero en general es necesario tomar varias funciones por cada átomo, que pueden no ser asimilables a orbitales atómicos. En el caso en que las funciones de base sean, al menos aproximadamente, orbitales atómicos la base puede clasificarse en uno de los tres tipos siguientes

- a) bases mínimas: El número de orbitales de base por átomo es igual a su número de electrones.
- b) bases de valencia: El número de orbitales por átomo es

c) bases extendidas: Se toma mayor número de funciones de base que en a). En general los resultados son mejores cuanto más amplia es la base, aunque no es cierto en cualquier caso. De hecho, resulta más importante que las funciones de base estén bien elegidas, que su número.

III.4.-Expresión de la energía para funciones de prueba determinantes.

El hamiltoniano de la ecuación [6] es una suma de términos monoelectrónicos

$$H_{\mu}^c = -\frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \sum_k \frac{Z_k}{r_{k\mu}} \quad [10]$$

y bielectrónicos $\frac{1}{r_{\mu\nu}}$, de manera que

$$H^e = \sum_{\mu} H_{\mu}^c + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad [11]$$

y el valor medio de la energía se expresará:

$$E = \langle \psi | H^e | \psi \rangle = \sum_{\mu} \langle \psi | H_{\mu}^c | \psi \rangle + \sum_{\mu < \nu} \langle \psi | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \psi \rangle \quad [12]$$

Al aplicar el operador H_{μ}^c a una función determinantal se obtendrá otro determinante:

$$H_{\mu}^c \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ \phi_1(\mu) & \phi_2(\mu) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ H_{\mu}^c \phi_1(\mu) & H_{\mu}^c \phi_2(\mu) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad [13]$$

con lo que podemos poner

$$\langle \psi | H_{\mu}^c | \psi \rangle = N^2 \int \dots \int \dots \int A^* B d\tau_1 \dots d\tau_n \quad [14]$$

$$\text{siendo} \quad A = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad [15]$$

(es decir $\psi = N \cdot A$)

$$\text{y} \quad B = H_{\mu} A = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ H_{\mu}^c \phi_1(\mu) & H_{\mu}^c \phi_2(\mu) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad [16]$$

A y en B la μ -ésima fila por la última. (Este cambio no es imprescindible, pero facilita la explicación de lo que sigue). Desarrollando ahora A y B por su primera fila, y llamando A_{ij} y B_{ij} a los adjuntos (menores con su signo) de los términos a_{ij} y b_{ij} es:

$$\int A^* B d\tau = \int (\phi_1^*(1) A_{11}^* B + \phi_2^*(1) A_{12}^* B + \phi_3^*(1) A_{13}^* B + \dots) d\tau =$$

$$\int |\phi_1(1)|^2 A_{11}^* B_{11} + \phi_1^*(1) \phi_2(1) A_{11}^* B_{12} + \phi_1^*(1) \phi_3(1) A_{11}^* B_{13} + \dots$$

$$+ \phi_2^*(1) \phi_1(1) A_{12}^* B_{11} + |\phi_2(1)|^2 A_{12}^* B_{12} + \phi_2^*(1) \phi_3(1) A_{12}^* B_{13} + \dots$$

$$+ \dots \quad [17]$$

Se consigue así factorizar toda la parte referente al electrón 1, que no aparecerá en ningún producto $A_{ij} B_{kl}$ y podrá integrarse independientemente.

Exigiendo ahora que los orbitales sean ortonormales, es decir

$$\int \phi_i^*(\mu) \phi_j(\mu) d\tau_\mu = \delta_{ij} \quad [18]$$

se anulan la mayoría de los elementos de la integral [17], que queda reducida a

$$\int A^* B d\tau_1 \dots d\tau_n = \sum_{i=1}^n \int A_{1i}^* B_{1i} d\tau_2 \dots d\tau_n \quad [19]$$

Cada uno de los n términos de la suma [19] puede desarrollarse otra vez por su primera fila, factorizando así la parte correspondiente al electrón 2 y quedando $n(n-1)$ términos. Reiterando el procedimiento n veces llegamos a la última fila, teniendo entonces una suma de $n(n-1)(n-2) \dots = n!$ términos del tipo $\int \phi_i^*(\mu) H_\mu^c \phi_i(\mu) d\tau_\mu$, que agrupados permiten escribir (la división por n es para tomar en cuenta que la suma es de n términos)

$$\int A^* B d\tau_1 \dots d\tau_n = \frac{n!}{n} \sum_i \int \phi_i^*(\mu) H_\mu^c \phi_i(\mu) d\tau_\mu \quad [20]$$

Aplicando un método análogo encontramos que para orbitales ortonormales la cte. de normalización N de [7] vale $(n!)$, por lo que

$$\langle \psi | H_\mu^c | \psi \rangle = N^2 \frac{n!}{n} \sum_i \int \phi_i^*(\mu) H_\mu^c \phi_i(\mu) d\tau_\mu = \frac{1}{n} \sum_i H_{ii}^c \quad [21]$$

$$\text{y} \quad \langle \psi | \sum_\mu H_\mu^c | \psi \rangle = \sum_i H_{ii}^c \quad 22$$

$$\text{donde} \quad H_{ii}^c = \int \phi_i^*(\mu) H_\mu^c \phi_i(\mu) d\tau_\mu = \int \phi_i^*(1) H_1^c \phi_i(1) d\tau_1 \quad 23$$

De forma análoga se demuestra que

$$\sum_{\mu < \nu} \langle \Psi | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \Psi \rangle = \sum_{i < j} J_{ij} - K_{ij} \quad [24]$$

donde

$$J_{ij} = \iint |\phi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad [25]$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad [26]$$

Por lo tanto:

$$E = \langle \Psi | H^e | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n H_{ii}^e + \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad [27]$$

o bien

$$E = \sum_{\mu=1}^m H_{\mu\mu}^e + \sum_{\mu < \nu} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad [27-bis]$$

ya que los subíndices se pueden referir indistintamente a los orbitales o a los electrones, pues hasta el momento hay una correspondencia biunívoca entre ellos.

III.5.- Espinorbitales. Sistemas con todos sus electrones apareados

Hasta aquí sólo hemos impuesto a los orbitales ϕ_i el ser funciones de las coordenadas de un sólo electrón, es decir, de las tres coordenadas espaciales y de la de espín. Como el hamiltoniano H^e no contiene las variables de espín (pues se han despreciado los términos de interacción magnética) conmuta con los operadores S^2 y S_z del sistema de electrones, lo que permite clasificar las funciones propias de H^e con arreglo a los valores propios de S^2 y S_z .

Según esto, resulta importante (aunque no es imprescindible) que la función de prueba Ψ sea propia de los operadores de espín, y en los cálculos ordinarios de la Química Cuántica siempre lo es.

La mayoría de las moléculas poseen un número par de electrones, que en el estado fundamental se encuentran apareados. Esto permite simplificar más aún la función de prueba, de la siguiente forma: Los orbitales se factorizan en parte espacial y de espín

$$\phi_i = \psi_i(x, y, z) \cdot \sigma_i(s) \quad [28]$$

de spin). La parte σ_i solo puede ser la función α ó la β , de forma que la función ψ puede construirse asignando a cada pareja de electrones dos orbitales que sólo difieren en su parte de espín (uno α y otro β). Así, sería por ejemplo:

$$\psi = N \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) & \dots \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) & \dots \\ \varphi_1(3)\alpha(3) & \varphi_1(3)\beta(3) & \varphi_2(3)\alpha(3) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad [29]$$

que se representa abreviadamente

$$\psi = | \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \dots | \quad [30]$$

(el $\bar{}$ sobre la función indica espín β , y se dá por supuesta la normalización).

Con esta elección de función de prueba se consigue representar un estado propio de espín (un singlete) que refleja la idea empírica del apareamiento, y se obtienen resultados suficientemente buenos en la mayoría de los cálculos.

Se ha convenido en llamar "orbital" a la parte espacial φ_i , de $\phi_i = \varphi_i \sigma_i$, y "espinorbital" a la función ϕ_i completa, que incluye sus partes espacial y de spin.

Si bien la función de prueba [30] no es tan buena como la que se obtendría sin imponer la igualdad de las partes espaciales de los electrones apareados, simplifica en cambio los cálculos reduciendo el número de las integrales H_{ij}^c , J_{ij} y K_{ij} que hay que calcular. Las aproximaciones obtenidas son suficientemente buenas para el estado fundamental de moléculas con los electrones apareados, pero naturalmente van mucho peor para los estados excitados o para los radicales, que son muy mal representados por un solo determinante. No trataremos aquí este problema, pues sólo tendremos que efectuar cálculos con el estado fundamental de moléculas ordinarias.

una configuración de capas cerradas.

El conjunto de orbitales que se emplean para construir la función de prueba se denomina configuración. Cuando es del tipo [30] (es decir, corresponde a "todos los electrones apareados") se llama configuración de capas cerradas ("closed Shell"). En este caso la fórmula [27] de la energía:

$$E = \sum_{\mu} H_{\mu\mu}^c + \sum_{\mu < \nu} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu})$$

se puede reducir a otra que sólo incluya integrales sobre la parte espacial de los orbitales sin mas que factorizar la parte de espín y hacer uso de las relaciones de ortonormalidad de las funciones α y β :

$$\int \alpha^2(\mu) d\tau = \int \beta^2(\mu) d\tau = 1 \quad [31]$$

$$\int \alpha(\mu) \beta(\mu) d\tau = 0 \quad [31-bis]$$

El termino $\sum_{\mu} H_{\mu\mu}^c$ podrá escribirse como:

$$\sum_{\mu} H_{\mu\mu}^c = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^c$$

y análogamente:

$$\sum_{\mu < \nu} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) = \sum_{\mu < \nu} (J_{\mu\nu} - d_{\mu\nu} K_{\mu\nu}) \quad [32]$$

donde $d_{\mu\nu}$ es cero o uno según que los electrones μ y ν tengan distinto espín o el mismo. Comprobando que la mayoría de las integrales $J_{\mu\nu}$ y $K_{\mu\nu}$ aparecerán repetidas, pues su valor depende de los orbitales espaciales que entran en ellas y no de los electrones μ y ν , podemos escribir:

$$\sum_{\mu < \nu} (J_{\mu\nu} - d_{\mu\nu} K_{\mu\nu}) = \sum_{i=1}^{n/2} J_{ii} + \sum_{i < j}^{n/2} 4 J_{ij} - \sum_{i < j}^{n/2} 2 K_{ij} \quad [33]$$

y por tanto, para capas cerradas:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^c + 2 \sum_{i < j}^{n/2} (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad [34]$$

que puede escribirse alternativamente, aplicando que $J_{ii} = K_{ii}$, como

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^c + \sum_{i < j}^{n/2} (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad [34-bis]$$

(Notese que la sumación es ahora $\sum \sum$ en vez de $\sum \sum$, y sólo sobre los $n/2$ orbitales espaciales).

Según el principio variacional si queremos ajustar una función del tipo [30] al estado fundamental de una molécula, los mejores orbitales φ_i serán los que hagan mínima la energía [34], sujetos a la restricción de ortonormalidad [18] aplicada en la sección III.4. El problema puede tratarse por el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange. Si llamamos S_{ij} a la integral

$$S_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) d\tau_1 \quad [35]$$

las condiciones serían $S_{ij} = 0$ si $i \neq j$ y $(S_{ii} - 1) = 0$ si $i = j$, y llamando λ_{ij} a los multiplicadores, habrá que minimizar la función G :

$$G = E + \sum_i \lambda_{ii} (S_{ii} - 1) + \sum_{i,j} \lambda_{ij} S_{ij} \quad [36]$$

cuyos puntos estacionarios vendrán dados por la condición de que la variación primera de G sea nula:

$$\delta G = \delta E + \sum_{i,j} \lambda_{ij} \delta S_{ij} = 0 \quad [37]$$

donde

$$\delta E = 2 \sum_i \delta H_{ii}^c + \sum_{i,j} (2 \delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \quad [37-bis]$$

El término δH_{ii}^c se escribe sin dificultad:

$$\delta H_{ii}^c = \int \delta \varphi_i^*(\mu) H_i^c \varphi_i(\mu) d\tau_\mu + \text{compleja conjugada} \quad [38]$$

y también

$$\delta S_{ij} = \int \delta \varphi_i^*(\mu) \varphi_j(\mu) d\tau_\mu + \text{comp. conj.} \quad [39]$$

Para escribir los términos δJ_{ij} y δK_{ij} es conveniente definir los operadores de Coulomb $\hat{J}_j(\mu)$ y de canje $\hat{K}_j(\mu)$. El operador de Coulomb se define mediante la integral:

$$\hat{J}_j(\mu) = \int \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\nu) d\tau_\nu \quad [40]$$

y el operador de canje por la propiedad

$$\hat{K}_j(\mu) \varphi_i(\mu) = \left[\int \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_i(\nu) d\tau_\nu \right] \varphi_j(\mu) \quad 41$$

con ello

$$\delta J_{ij} = \int \delta \varphi_i^*(\mu) \hat{J}_j(\mu) \varphi_i(\mu) d\tau_\mu + \int \delta \varphi_j^*(\mu) \hat{J}_i(\mu) \varphi_j(\mu) d\tau_\mu + \text{comp. conj.} \quad [42]$$

$$\delta K_{ij} = \int \delta \varphi_i^*(\mu) \hat{K}_j(\mu) \varphi_i(\mu) d\tau_\mu + \int \delta \varphi_j^*(\mu) \hat{K}_i(\mu) \varphi_j(\mu) d\tau_\mu + \text{comp. conj.} \quad [43]$$

mentarse en forma independiente, las ecuaciones serán iguales si sólo consideramos funciones reales e incrementos reales. La condición [37] será entonces

$$\delta G = 2 \sum_i \int \delta \psi^* \left[H^c \psi_i + \sum_j (2 \hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \psi_j + \sum_j \frac{\lambda_{ij}}{2} \psi_j \right] dz = 0 \quad [44]$$

y como $\delta \psi_i^*$ es arbitraria, habrá de ser

$$\left[H^c + \sum_j (2 J_{ij} - K_{ij}) \right] \psi_i = \sum_j -\frac{\lambda_{ij}}{2} \psi_j \quad [45]$$

para cualquier valor de i . Se obtienen así n ecuaciones con n funciones desconocidas y n multiplicadores. Podemos reducir el problema matemático que se plantea, notando que el conjunto formado por "los mejores orbitales" no es único. Consideremos un determinante de Slater:

$$|A| = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad [46]$$

Como es sabido el determinante de una matriz es invariante frente a las transformaciones unitarias de la matriz. Es decir

$$|A| = |T^T A T| \quad [47]$$

$$\text{si } T^T T = E \text{ (T unitaria)} \quad [48]$$

Esto tiene por consecuencia que los orbitales ϕ_i , si existen, puedan ser reemplazados por otros ϕ'_i :

$$\phi'_i = \sum_j T_{ij} \phi_j \quad [49]$$

con tal que (condición de unitariedad de T):

$$\sum_k T_{ik}^* T_{kj} = \delta_{ij} \quad [50]$$

Si sustituimos estas transformaciones en las ecuaciones diferenciales [45] y redefinimos adecuadamente los operadores de Coulomb y de canje encontramos otras ecuaciones, en φ'_i en vez de φ_i , formalmente análogas a las primeras excepto en que λ_{ij} viene sustituido por λ'_{kl} ,

$$\lambda'_{kl} = \sum_i \sum_j T_{ki}^* \lambda_{ij} T_{jl} \quad [51]$$

Para eliminar la indeterminación en los orbitales bastará elegir aquellos que ponen los multiplicadores λ_{ij} en su forma dia-

bitales que, además de hacer mínima la energía total, diagonalicen los multiplicadores está garantizada porque éstos forman una matriz simétrica (debido a que $S_{ij} = S_{ji}$), y las matrices simétricas son siempre reducibles a forma diagonal. Por tanto los orbitales buscados están determinados por el conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$\hat{F} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad [52]$$

donde $\hat{F} = H^c + \sum_j (2 \hat{J}_j - \hat{K}_j)$ es el "operador de Fock", y $\epsilon_i = -\frac{\lambda_i}{2}$ es una energía, que puede interpretarse como valor propio del operador de Fock, y que estará dada por:

$$\epsilon_i = H_{ii}^c + \sum_j (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad [53]$$

El parámetro ϵ_i puede considerarse como la energía de un electrón en el orbital φ_i , al interaccionar con los núcleos y los otros $2n$ -electrones. Con la suposición adicional de que los orbitales φ_i de un sistema y su ión positivo son aproximadamente iguales, $-\epsilon_i$ puede asociarse al potencial de ionización vertical de un electrón en el orbital φ_i . Esto es el teorema de Koopmans ⁽⁴⁹⁾. Si introducimos las energías orbitales ϵ_i en la fórmula [34] obtenemos la expresión

$$E = 2 \sum_i^m \epsilon_i - \sum_i \sum_j (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad [54]$$

que puede usarse, por ejemplo, para demostrar fácilmente el teorema de Koopmans.

Las ecuaciones [52] se conocen con el nombre de "ecuaciones de Hartree-Fock", y su resolución es siempre iterativa, abordándose en la mayoría de los casos mediante el método de combinación lineal, de Roothaan, que exponemos en la siguiente sección.

III.8.-Método de Roothaan

Si bien los orbitales moleculares son una idea antigua (Burr 1925) y la aproximación LCAO también (Coulson 1938), fué Roothaan (en 1951 (y simultáneamente, ⁽⁵¹⁾G.G. Hall) quien lo sistematizó y combinó con las ecuaciones de Hartree-Fock dando lugar al método

Supongamos que cada orbital molecular ψ_i es una combinación lineal de m funciones de base χ_μ :

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_\mu \quad [55]$$

si queremos escribir la energía total en términos de integrales sobre las funciones de base, será:

$$H_{ii}^c = \int \psi_i^*(1) H_1^c \psi_i(1) d\tau_1 = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} H_{\mu\nu}^c \quad [56]$$

$$J_{ij} = \int |\psi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(2)|^2 d\tau = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} c_{\mu i} c_{\nu i} c_{\rho j} c_{\sigma j} (\mu\nu|\rho\sigma) \quad [57]$$

$$K_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} c_{\mu i} c_{\nu i} c_{\rho j} c_{\sigma j} (\mu\rho|\nu\sigma) \quad [58]$$

donde

$$H_{\mu\nu}^c = \int \chi_\mu(1) H_1^c \chi_\nu(1) d\tau \quad [59]$$

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = \int \chi_\mu^*(1) \chi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\rho^*(2) \chi_\sigma(2) d\tau \quad [60]$$

y por tanto, para capas cerradas:

$$E = 2 \sum_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} H_{\mu\nu}^c + \sum_i \sum_j \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} c_{\mu i} c_{\nu i} c_{\rho j} c_{\sigma j} [2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\rho|\nu\sigma)]$$

Como ahora cada orbital molecular ψ_i está definido por sus coeficientes $c_{\mu i}$, para obtener el mínimo de la energía habrá que hallar su variación primera con respecto a ellos. Las condiciones de ortonormalidad $S_{ij} = \delta_{ij}$ se expresarán por

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad [62]$$

con

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu d\tau \quad [63]$$

Por las mismas razones que en la deducción de las ecuaciones de Hartree-Fock se aplicará el método de los multiplicadores de Lagrange:

$$G = E + \sum_i \lambda_{ii} \left(\sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} - 1 \right) + \sum_{i \neq j} \lambda_{ij} \left(\sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} S_{\mu\nu} \right) \quad [64]$$

Eligiendo $\lambda_{ij} = 0$ si $i \neq j$ (por las razones explicadas en la sección anterior) y sustituyendo E por su valor [61] se obtiene, sin dificultad

$$\frac{\partial G}{\partial c_{\nu i}} = 4 \sum_{\mu} c_{\mu i} \left[H_{\mu\nu}^c + \sum_j \sum_{\rho} \sum_{\sigma} c_{\rho j} c_{\sigma j} [2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\rho|\nu\sigma)] + \frac{\lambda_{ii}}{2} S_{\mu\nu} \right] \quad [65]$$

Si hacemos ahora $\frac{\lambda_{ii}}{2} = -\epsilon_i$ y

$$P_{\rho\sigma} = 2 \sum_j c_{\rho j} c_{\sigma j} \quad [66]$$

e igualamos la variación primera a cero, obtenemos:

o bien

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} [F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}] = 0 \quad [67]$$

donde

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\rho} \sum_{\sigma} P_{\rho\sigma} [(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\rho|\nu\sigma)] \quad [68]$$

Los elementos $F_{\mu\nu}$ son, como era de esperar, los elementos de la matriz del operador de Fock [52] en la base formada por las funciones χ_{μ} , y las ecuaciones [67] son las "ecuaciones de Roothaan"

III.9.- Matriz densidad. Análisis de población

Los orbitales moleculares ψ_i que hacen mínima la energía de funciones totales determinantes no están unívocamente determinados, como se vió en las ecs. [46] - [51], y hay que hacer la elección $\lambda_{ij} = \lambda_{ji} \delta_{ij}$ en los multiplicadores para definir adecuadamente el problema. Es de gran importancia buscar una interpretación física de los orbitales que sea independiente de las transformaciones unitarias. Una interpretación de este tipo puede obtenerse a través de la "matriz densidad" de Löwdin⁽⁵²⁾, que para capas cerradas se define por

$$P_{\rho\sigma} = 2 \sum_i c_{\rho i} c_{\sigma i} \quad [69]$$

fórmula análoga a la de la matriz de densidad de carga y orden de enlace del método de Hückel. (La matriz densidad se puede definir de forma más general⁽⁵³⁾, pero la fórmula restringida que damos aquí tiene mayor utilidad inmediata).

La matriz densidad puede considerarse el invariante de mayor utilidad del modelo de Hartree-Fock.

Calculemos ahora la densidad de carga electrónica en el punto \vec{R} , suponiendo que los orbitales χ_{μ} de la base sean atómicos:

$$\rho(\vec{R}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{R}) \psi_i(\vec{R}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}^*(\vec{R}) \chi_{\nu}(\vec{R}) \quad [70]$$

La integral extendida a todo el espacio de la densidad $\rho(\vec{R})$ debe equivaler al número total de electrones del sistema, es decir:

Si en lugar de integrar sobre todo el espacio lo hiciéramos solo en las proximidades del átomo A obtendríamos la cantidad de carga electrónica localizada sobre este átomo. Sería

$$Q_A^- = \int \rho(\vec{R}) d\vec{R} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \int \chi_{\mu}(\vec{R}) \chi_{\nu}(\vec{R}) d\vec{R} \quad [72]$$

donde \int_A indica la integración en un entorno adecuado del átomo A. Si χ_{μ} y χ_{ν} son orbitales atómicos (es decir localizados cada uno sobre un átomo determinado) la integral $\int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\vec{R}$ sólo tendrá un valor importante cuando χ_{μ} y χ_{ν} correspondan al átomo A, pues en caso contrario el producto $\chi_{\mu} \chi_{\nu}$ tendría un valor muy pequeño en la zona de integración. Por el contrario, cuando χ_{μ} y χ_{ν} pertenezcan al átomo A la integración lejos de A sería la parte despreciable y

$$\int_A \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\vec{R} \simeq \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\vec{R} = S_{\mu\nu} \quad [73]$$

Definiendo la población electrónica sobre el átomo A ("gross atomic population") como

$$P_{AA} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad [74]$$

resulta que la "carga neta" sobre el átomo A, procedente del balance entre la carga nuclear y la que corresponde por la distribución electrónica, podrá escribirse (Z_A = carga nuclear):

$$Q_A = Q_A^+ - Q_A^- = Z_A - P_{AA} \quad [75]$$

En particular si los orbitales atómicos de cada átomo son ortogonales entre si será $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$, y

$$P_{AA} = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} \quad [76]$$

que es la definición usada corrientemente.

Este tratamiento de la distribución de la carga molecular, convenientemente ampliado es el "análisis de población" de Mulliken (54), y suministra una interpretación sencilla, en términos de la matriz densidad (invariante en las transformaciones unitarias) de la distribución electrónica molecular.

Las ecuaciones de Roothaan [67] se diferencian de las de Hartree-Fock [52] en que son algebraicas en vez de integro-diferenciales, lo que hace mucho más fácil su resolución. Al tratarse de ecuaciones no lineales se han de resolver iterativamente. Si la base $\{\chi_\mu\}$ fuera ortogonal, las integrales de solapamiento serían

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad [77]$$

y las ecuaciones de Roothaan se convertirían en

$$\sum c_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0 \quad [78]$$

que son una expresión del conocido problema de diagonalización de la matriz $F_{\mu\nu}$. Los términos ϵ_i son los valores propios y los coeficientes $c_{\mu i}$ ($\mu = 1, 2 \dots n$) las componentes de los vectores propios. Como en $F_{\mu\nu}$ se encuentran los términos desconocidos $F_{\rho\sigma} = \sum_j c_{\rho j} c_{\sigma j}$ (que se podrían calcular conociendo los vectores propios $c_{\mu i}$), es necesario operar en la siguiente forma:

- 1) Se dan unos valores razonables a los coeficientes $c_{\mu i}$
- 2) Se construye la matriz $F_{\mu\nu}$
- 3) Se diagonaliza y con sus vectores propios se obtienen valores corregidos para los $c_{\mu i}$.
- 4) Se vuelve a 2) y se repite el ciclo tantas veces como sea necesario, hasta que todos los valores de ϵ_i obtenidos en dos ciclos consecutivos difieran entre sí en menos de un criterio adecuado (generalmente se toma 10^{-6} u.a.), o hasta que se compruebe que el cálculo no es convergente.

La "no convergencia" se presenta a veces, sobre todo si los valores iniciales de los coeficientes $c_{\mu i}$ están muy alejados de la realidad, por lo que casi siempre basta reformar estos valores iniciales para que el proceso converja.

Hemos supuesto anteriormente que la base $\{\chi_\mu\}$ es ortogonal, lo que no será exacto si las funciones χ_μ son verdaderos orbitales atómicos. Se puede, sin embargo, combinar linealmente los orbitales atómicos para obtener una nueva base $\{\chi'_\mu\}$ que sea ortogonal. En adelante las letras primadas se refieren a la base ortogonal, y las integrales primadas son sobre orbitales de esta base.

Cuando $\chi'_\mu = \sum_\rho a_{\mu\rho} \chi_\rho$ la condición de ortonormalidad es

$$\int \chi'_\mu \chi'_\nu dz = \sum_\rho \sum_\sigma a_{\mu\rho} \cdot a_{\nu\sigma} \cdot S_{\rho\sigma} = \delta_{\mu\nu} \quad [79]$$

En principio es válido cualquier procedimiento de ortonormalización, pero resulta particularmente recomendable la llamada "ortogonalización simétrica", empleada primeramente por Landshoff⁽⁵⁵⁾ en 1936 y generalizada por Lowdin en 1950. Es fácil demostrar que llamando A a la matriz $a_{\mu\rho}$, S a la $S_{\mu\nu}$ y E a la matriz unidad la condición de ortonormalidad [79] se escribe

$$A^\dagger S A = E \quad [80]$$

de forma que cualquier matriz A que satisfaga esta ecuación define una base ortonormal a partir de la χ_μ . Wannier y Lowdin⁽⁵⁶⁾ demostraron que eligiendo A de forma que cumpla

$$A^\dagger = A \quad [81]$$

se obtienen los orbitales ortonormales más próximos a los de partida. Esto significa que los orbitales χ'_μ conservarán lo mejor posible las propiedades físicas (por ejemplo la localización) de los χ_μ de partida.

Reuniendo las ecuaciones $A^\dagger S A = E$ y $A^\dagger = A$ obtenemos $A = S^{-1/2}$, es decir

$$a_{\mu\rho} = (S^{-1/2})_{\mu\rho} \quad [82]$$

La matriz $S^{-1/2}$ puede obtenerse por el procedimiento standard de diagonalización de S, pero para la mayoría de las aplicaciones basta desarrollar la matriz $S^{-1/2} = (E + X)^{-1/2}$ en serie:

$$S^{-1/2} = (E + X)^{-1/2} = E - \frac{1}{2} X + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4} X^2 - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6} X^3 + \dots \quad [83]$$

jando sólo los términos de primer orden podemos escribir:

$$\chi'_\mu = \chi_\mu - \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} S_{\mu\nu} \chi_\nu \quad (S_{\mu\nu} < 1) \quad [84]$$

fórmula en la que se hace patente que los nuevos orbitales χ'_μ no son muy diferentes de los antiguos χ_μ , a condición de que los elementos $S_{\mu\nu}$ sean pequeños.

Al no ser los orbitales χ'_μ de Löwdin estrictamente atómicos podría pensarse que no fuese válido el análisis de población de Mulliken visto en las ecs. [70] - [75]. Estrictamente esto es cierto, pero puede comprobarse⁽⁵⁷⁾ que en la práctica las poblaciones calculadas, tomando los orbitales de Löwdin, difieren muy poco de las obtenidas empleando los verdaderos orbitales atómicos.

III.12.-Aproximación de Mulliken. Modelos ZDO.

Para resolver las ecuaciones de Roothaan necesitamos resolver tres tipos de integrales:

- a) De solapamiento $S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) d\tau$
 - b) "del core" $H_{\mu\nu}^c = \int \chi_\mu(1) \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_k \frac{Z_k}{r_{k1}} \right) \chi_\nu(1) d\tau$
 - c) bielectrónicas $(\mu\nu|\rho\sigma) = \int \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\rho(2) \chi_\sigma(2) d\tau$
- (suponemos que los orbitales de base son reales. Es lo usual).

Las más difíciles de calcular son las del tipo c). Muchas de ellas son nulas por simetría, ó forman grupos de integrales de igual valor, pero incluso así su número es muy grande, pues se relaciona con la potencia 4 del número de orbitales de base. Mulliken demostró⁽⁵⁸⁾ que, en el cálculo de integrales, la función

$\chi_\mu(1) \cdot \chi_\nu(1)$ puede reemplazarse aproximadamente por $\frac{S_{\mu\nu}}{2} [\chi_\mu^2(1) + \chi_\nu^2(1)]$

lo que aplicado a las integrales bielectrónicas c) dá:

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = \frac{S_{\mu\nu} S_{\rho\sigma}}{4} [(\mu^2|\rho^2) + (\mu^2|\sigma^2) + (\nu^2|\rho^2) + (\nu^2|\sigma^2)] \quad [85]$$

El mismo Mulliken advirtió⁽⁵⁹⁾ que la aproximación no es adecuada para el cálculo de las integrales de energía cinética $\int \chi_\mu \nabla^2 \chi_\nu d\tau$ por lo que no se aplica a estas, que por otra parte suelen ser fáciles de calcular directamente.

de orbitales de base ortogonales tendrá la gran ventaja de reducir drásticamente el número de integrales bielectrónicas c) con valor apreciable, ya que al ser $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ y $S_{\rho\sigma} = \delta_{\rho\sigma}$ tendremos

$$(\mu\nu|\rho\sigma) \approx \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma} (\mu^2|\rho^2) \quad [86]$$

Los modelos ZDO (zero differential overlap) son aquellos en que se supone $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$, con lo que por una parte las ecuaciones de Roothaan toman la forma simplificada [78]:

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0$$

y por otra parte se puede aplicar la aproximación [85] y su consecuencia [86]. Es evidente que los modelos ZDO encuentran su justificación en los orbitales ortogonalizados de Löwdin, aunque ordinariamente esto no se tiene en cuenta explícitamente en los cálculos, debido probablemente a que las correcciones que habría que introducir son a lo sumo de igual orden que los errores introducidos por el resto de las aproximaciones que se emplean en los cálculos ordinarios.

III.12.-Métodos ab-initio y métodos semiempíricos

Cuando los orbitales moleculares se obtienen calculando rigurosamente las integrales de los tipos a), b) y c) de la sección anterior y resolviendo a continuación las ecuaciones de Roothaan el cálculo se llama "ab-initio". El aumento de capacidad de los ordenadores y la generalización de su uso ha hecho posible que los cálculos ab-initio salgan del dominio de los químicos teóricos puros y se convierta en una herramienta de trabajo cada vez más usada por el químico experimental para interpretar sus resultados y estimar las magnitudes no accesibles por medida directa. De momento, sin embargo, la necesidad de tiempos de computación muy largos y capacidades de memoria muy grandes limita los cálculos ab-initio a moléculas de tamaño pequeño, y a centros especializados dotados de ordenadores adecuados. En parte debido

semiempíricos.

Debido a la necesidad de reducir el número de parámetros, prácticamente todos los métodos semiempíricos se basan en el modelo ZDO. El primer método que condujo a buenos resultados combinando las ecuaciones de Roothaan con el modelo ZDO e integrales semiempíricas fue el de Pariser-Parr ⁽⁶⁰⁾ y Pople ⁽⁶¹⁾, aplicable sólo a los electrones π . Tomaba como base un solo orbital $2p_{\pi}$ por cada átomo de carbono o heteroátomo. Pasó cierto tiempo antes que aparecieran teorías similares aplicables a todos los electrones de valencia, pero en 1965 Pople, Santry, y Segal ⁽⁶²⁾ publicaron una importante comunicación en la que se demostraba que al introducir la aproximación ZDO en una teoría aplicable a todos los electrones de valencia las energías y distribuciones de carga deberían ser invariantes frente a la elección de los ejes de coordenadas y frente a la hibridación de los orbitales de la base. En la misma comunicación describieron una primera versión del método CNDO, que estudiamos mas adelante.

III.13.-Condiciones de invariancia

Cuando las ecuaciones de Roothaan se resuelven sin aproximaciones los resultados, E y $P_{\mu\nu}$, son invariantes frente a cualquier transformación ortogonal de los orbitales atómicos que formen la base. Ahora bien si hace las aproximaciones esta invariancia podría no cumplirse. Justamente esto ocurre cuando se emplea la aproximación de Mulliken [85], obteniéndose matrices densidad y energías distintas cuando se aplica a integrales entre orbitales híbridos, que cuando se aplica a integrales entre los orbitales atómicos ordinarios. Este problema no tiene importancia en las teorías π -electronicas pues los orbitales p_{π} de la base se to-

disponemos de un sistema de referencia natural), pero cuando en el sistema no hay una simetría determinada es conveniente hacer las aproximaciones de manera que se mantenga la invariancia aludida. Aclaremos el asunto mediante un ejemplo: Supongamos que sobre el átomo M se encuentran centrados los orbitales s_M , x_M , y_M , z_M . Por simplicidad x_M , y_M , z_M representan a los orbitales atómicos p_x , p_y y p_z de M, mientras que p_M será un orbital p con orientación arbitraria. Como es sabido, cualquier combinación

$$p_M = \cos \theta \cdot x_M + \sin \theta \cdot y_M \quad [87]$$

representa un orbital p situado en el plano xy y girado un ángulo θ respecto a p_x . Entonces la integral $(p_M^2 | s_N^2) = (p_M p_M | s_N s_N)$ puede desarrollarse en la forma:

$$(p_M^2 | s_N^2) = \cos^2 \theta \cdot (x_M^2 | s_N^2) + \sin^2 \theta (y_M^2 | s_N^2) + 2 \sin \theta \cos \theta (x_M y_M | s_N^2) \quad [88]$$

y como según la aproximación ZDO es $(x_M y_M | s_N^2) = 0$.

$$(p_M^2 | s_N^2) = (x_M^2 | s_N^2) = (y_M^2 | s_N^2) \quad [89]$$

ya que [88] habría de cumplirse para cualquier valor de θ . Repitiendo el razonamiento con los orbitales x_M y z_M en vez de x_M e y_M , vemos que:

$$(x_M^2 | s_N^2) = (y_M^2 | s_N^2) = (z_M^2 | s_N^2) = (p_M^2 | s_N^2) \quad [90]$$

El mismo tipo de argumento, aplicado a los híbridos $(sp)_M = c_s s_M + c_p p_M$ conduce a que

$$(s_M^2 | s_N^2) = (p_M^2 | s_N^2) \quad [91]$$

y en general, si $M \neq N$ es

$$(\phi_M^2 | \phi_N^2) = f(M, N) = \gamma_{MN} \quad [92]$$

donde γ_{MN} sólo dependerá de la naturaleza y distancia de los átomos M y N, y ϕ_M y ϕ_N pueden ser funciones s, p_x , p_y , ó p_z indistintamente. Las condiciones de invariancia se aplican también a las integrales monoeléctricas, pero de esto se tratará más adelante.

El método mas sencillo que, incluyendo todos los electrones de valencia, tiene en cuenta adecuadamente la repulsión entre ellos (y satisface las condiciones de invariancia) es el CNDO, introducido por Pople, Santry y Segal en 1965. En él, los electrones de las capas internas se tratan como si estuvieran rígidamente unidos a sus núcleos, ejerciendo sólo un efecto de apantallamiento. Los orbitales de base son el 1s para el hidrógeno, y los 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z para el carbono, nitrógeno, etc. Inicialmente (CNDO/1, 1965) la aplicación del método se redujo a las moléculas formadas por elementos de la primera fila del sistema periódico⁽⁶³⁾, pero al poco tiempo (CNDO/2, 1967) aparecieron versiones que incluyen los elementos de la segunda fila⁽⁶⁴⁾ y los de la tercera y cuarta⁽⁶⁵⁾ exceptuando los metales de transición, a los que se ha aplicado el método más recientemente⁽⁶⁶⁾. Como las cetonas y aldehídos que hemos de estudiar solo contienen elementos de la primera fila, nos referiremos fundamentalmente a la versión CNDO/2 dada por Pople y Segal en 1966⁽⁶⁷⁾ que es probablemente la más popular.

Si aplicamos la aproximación ZDO y las condiciones de invariancia a las integrales bielectrónicas tenemos:

$$(\mu \nu | \rho \sigma) = \delta_{MN} \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma} \quad [93]$$

que sustituido en los elementos de la matriz de Fock $F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^C + \sum_P \sum_\sigma P_{\rho\sigma} [(\mu \nu | \rho \sigma) - \frac{1}{2} (\mu \rho | \nu \sigma)]$ hace:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^C - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \delta_{MM} + \sum_N P_{NN} \delta_{MN} \quad [94]$$

($\chi_\mu \in M$ y $P_{NN} = \sum_{\rho \in N} P_{\rho\rho}$) para los términos diagonales, y

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^C - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \delta_{MN} \quad [95]$$

($\chi_\mu \in M, \chi_\nu \in N$ y $\mu \neq \nu$) para los no diagonales. En este caso los dos orbitales χ_μ y χ_ν pueden pertenecer al mismo átomo y entonces δ_{MN} se sustituye por δ_{MM} que indica que χ_μ y χ_ν pertenecen ambos al átomo M.

El siguiente paso es hacer aproximaciones para los elemen-

poniendo $\frac{e_m}{r_{\mu\mu}} = V_M$ se escribirá (omitendo el subíndice μ , que es en realidad mudo)

$$H^c = - \frac{\nabla^2}{2} - \sum_M V_M \quad [96]$$

El término V_M es el potencial debido al núcleo M apantallado por sus electrones internos, si los tiene. Los elementos de matriz diagonales $H_{\mu\mu}^c$ se separan en contribuciones monocéntrica $U_{\mu\mu}$ y bicéntrica:

$$H_{\mu\mu}^c = U_{\mu\mu} - \sum_{N \neq M} V_{N,\mu\mu} \quad [97]$$

donde

$$U_{\mu\mu} = \int \chi_\mu \left(- \frac{\nabla^2}{2} - V_M \right) \chi_\mu dz \quad [98]$$

y

$$V_{N,\mu\mu} = (N|\mu\mu) = \int \chi_\mu V_N \chi_\mu dz \quad [99]$$

El término $U_{\mu\mu}$ es esencialmente atómico. Si suponemos que V_M y χ_μ no varían al pasar de la molécula al átomo M aislado $U_{\mu\mu}$ se podrá obtener a partir de los datos de espectroscopía atómica, tal como veremos más adelante.

Aplicando un razonamiento análogo al empleado para deducir que la condición de invariancia implica que $(\mu^2|\nu^2)$ sólo dependa de los átomos M y N y no del tipo de orbital llegamos a la conclusión de que

$$V_{N,\mu\mu} = f(N, M) = V_{NM} \quad [100]$$

de esta forma es

$$H_{\mu\mu}^c = U_{\mu\mu} - \sum_{N \neq M} V_{NM} \quad (\chi_\mu \in M) \quad [101]$$

(Conviene apreciar que la matriz V_{NM} no será necesariamente simétrica).

Los elementos no diagonales $H_{\mu\nu}^c$ se toman proporcionales al solapamiento $S_{\mu\nu}$

$$H_{\mu\nu}^c = k_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad [102]$$

lo que está parcialmente justificado por la aproximación de Mulliken y simplifica el número de parámetros. Cuando μ y ν están centrados en el mismo átomo sera $S_{\mu\nu} = 0$ y por tanto

$$H_{\mu\nu}^c = 0 \quad (\mu \in M, \nu \in M) \quad [103]$$

Apliquemos ahora el razonamiento de invariancia a la inte-

otro s_N , con $M \neq N$:

$$\int p_M s_N dz = \cos \theta \int x_M s_N dz + \sin \theta \int y_M s_N dz \quad [104]$$

Si $H_{\mu\nu}^c = k_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$ para conservar la invariancia convendría que

$$H_{p_M s_N}^c = \cos \theta \cdot H_{x_M s_N}^c + \sin \theta \cdot H_{y_M s_N}^c \quad [105]$$

es decir

$$k_{p_M s_N} S_{p_M s_N} = \cos \theta \cdot k_{x_M s_N} S_{x_M s_N} + \sin \theta \cdot k_{y_M s_N} S_{y_M s_N} \quad [106]$$

y como esta última ecuación habría de cumplirse para cualquier valor de θ , habrá de ser $k_{p_M s_N} = k_{x_M s_N} = k_{y_M s_N}$, es decir

$$k_{\mu\nu} = k_{MN} \quad (\mu \in M, \nu \in N, M \neq N) \quad [107]$$

Suele escribirse β_{MN}^0 en vez de k_{MN} , con lo que:

$$H_{\mu\nu}^c = \beta_{MN}^0 S_{\mu\nu} \quad [108]$$

y β_{MN}^0 será un parámetro empírico (que en principio podría depender de la distancia R_{MN} , aunque en la práctica se supondrá constante.)

Resumiendo, a nuestro juicio las aproximaciones básicas del método CNDO son las siguientes:

1) Los orbitales de base χ_μ son apropiados para la aplicación de la aproximación ZDO, es decir:

$$S_{\mu\nu} \simeq \delta_{\mu\nu} \quad \text{y} \quad (\mu\nu | \rho\sigma) \simeq \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma} \delta_{\mu\rho}$$

2) Los elementos no diagonales de H^c son proporcionales a la integral de solapamiento $S'_{\mu\nu}$ entre orbitales atómicos adecuados ϕ_μ :

$$H_{\mu\nu}^c \simeq k_{\mu\nu} S'_{\mu\nu} \quad ; \quad S'_{\mu\nu} = \int \phi_\mu \phi_\nu dz \quad [109]$$

Los orbitales de base χ_μ y los atómicos ϕ_μ son parecidos pero no necesariamente iguales ya que entonces sería $S'_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$.

2 bis) Los orbitales atómicos ϕ_μ centrados sobre el mismo átomo son ortogonales. Debido a ello

$$H_{\mu\nu}^c = 0 \quad \text{si} \quad \mu \in M \quad \text{y} \quad \nu \in M \quad [110]$$

3) Los elementos diagonales de H se dividen en dos partes

$$H_{\mu\mu}^c = U_{\mu\mu} - \sum_{N \neq M} V_{N,\mu\mu} \quad [111]$$

y las magnitudes $U_{\mu\mu}$ y $V_{N,\mu\mu}$ son parámetros empíricos.

4) Se mantiene la invariancia frente a las transformaciones ortogonales de la base. Por esta razón:

$$H_{\mu\nu}^c = \beta_{\mu\nu}^0 S'_{\mu\nu} \quad (\text{idem}) \quad [113]$$

$$V_{\mu\mu\mu} = V_{NM} \quad (\mu \in M) \quad [114]$$

Las expresiones de los elementos F serán, aplicando 1) - 4)

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad (\mu \neq \nu) \quad [115]$$

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{N \in M} (P_{NN} \gamma_{NN} - V_{NM}) + P_{MM} \gamma_{MM} \quad (\mu \in M) \quad [116]$$

Operando un poco se obtiene la formula de la energía total

$$E_{\text{TOT}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^c + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} \sum \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad [117]$$

que se comentará en una sección posterior.

III.15.-Parametrización CNDO/2

Las distintas versiones del método CNDO difieren en la forma de elegir los parámetros $U_{\mu\mu}$, V_{NM} , $\beta_{\mu\nu}^0$ y $\gamma_{\mu\nu}$. Para nuestros cálculos hemos empleado el CNDO/2 ⁽⁶⁷⁾ por ser el mejor conocido en el laboratorio de Química Cuántica del I.Q.F. Rocasolano. En esta versión:

1) Las integrales bielectrónicas $\gamma_{\mu\nu}$ se calculan analíticamente con orbitales s de Slater. En general el cálculo de una integral bielectrónica bicéntrica $(\mu\nu|\rho\sigma)$ es bastante complicado, pero se simplifica si sólo tratamos con orbitales s. Una explicación muy clara del método para evaluar estas integrales puede encontrarse en ⁽⁶⁸⁾. También puede emplearse el programa escrito en Fortran I por Corbato y Switendick ⁽⁶⁹⁾.

Actualmente hay mayor tendencia a evaluar estas integrales empíricamente, por ejemplo según la expresión de Pariser ⁽⁷⁰⁾

$$\gamma_{\mu\mu} = I_{\mu} - A_{\mu} \quad [118]$$

para las monocéntricas y según la expresión de Ohno ⁽⁷¹⁾

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{\sqrt{R^2 + \frac{e^2}{4} \left(\frac{1}{\gamma_{\mu\mu}} + \frac{1}{\gamma_{\nu\nu}} \right)^2}} \quad [119]$$

para las bicéntricas. La razón es, por una parte el menor consumo de tiempo de computación, y por otra que ha sido demostrado ⁽⁷²⁾ que

el inconveniente de ser demasiado grandes. Sin embargo como este defecto se corrige en parte con el resto de la parametrización y el CNDO/2 está bien probado, hemos preferido esta versión a otras mas recientes ^{(43) (74)} que emplean las formulas [118] - [119] para $\chi_{\mu\nu}$.

2) La integral $U_{\mu\mu}$ representa la energía de un electrón ocupando el orbital χ_{μ} , en el campo definido por V_M . Si suponemos que χ_{μ} no difiere apreciablemente del correspondiente orbital atómico, resulta lógico evaluarla mediante datos de espectroscopía atómica, de los que podemos deducir la energía de cada átomo en una configuración dada.

Como en el CNDO las integrales de canje atómicas se desprecian (aproximación ZDO), no se toman en cuenta los términos de cada configuración, sino que se hace un promedio energético. Por ejemplo, el átomo de carbono en su configuración $2s^2 2p^2$ da lugar a un singlete 1S , un triplete 3P (degeneración = 9) y un singlete 1D (degeneración = 5), con lo que la energía de la configuración $2s^2 2p^2$ sería, a efectos del CNDO:

$$E(C, 2s^2 2p^2) = \frac{1}{15} [E(^1S) + 9 E(^3P) + 5 E(^1D)] \quad [120]$$

Este sería un valor "experimental" de la energía de esa configuración, que desde un punto de vista teórico sería: (despreciando como se dijo las integrales de canje)

$$E(C, 2s^2 2p^2) = 2U_{ss} + 2U_{pp} + (s^2 | s^2) + (p^2 | p^2) + 4(s^2 | p^2) \quad [121]$$

que poniendo $(s^2 | s^2) = (p^2 | p^2) = (s^2 | p^2) = \chi_{cc}$ es

$$E(C, 2s^2 2p^2) = 2U_{ss} + 2U_{pp} + 6 \chi_{cc} \quad [122]$$

En general, para una configuración $(2s^n 2p^m)$ del átomo M será

$$E(M, 2s^n 2p^m) = n U_{ss} + m U_{pp} + (m+n)(m+n-1) \chi_{MM} \quad [123]$$

Aplicando la misma fórmula a los iones positivo y negativo del átomo M tendremos:

$$E(M^+, 2s^n 2p^{m-1}) = n U_{ss} + (m-1) U_{pp} + (m+n-1)(m+n-2) \chi_{cc} \quad [124]$$

y

$$E(M^-, 2s^{n+1} 2p^{m-1}) = (n+1) U_{ss} + m U_{pp} + (m+n)(m+n-1) \chi_{cc} \quad [125]$$

del átomo M, y $E(M) - E(M) = A_p$ es su afinidad electrónica, de lo que se deduce, generalizando a s ó p:

$$-I_M = U_{MM} + (Z_M - 1) \gamma_{MM} \quad [126]$$

$$-A_M = U_{MM} + Z_M \gamma_{MM} \quad [127]$$

donde $Z_M = m + n$ es el número de electrones de valencia del átomo M.

En el CNDO/1 solo se empleaba la relación [126] para determinar

$$U_{MM} = -I_M - (Z_M - 1) \gamma_{MM} \quad [128]$$

mientras que en el CNDO/2 se decidió tomar un promedio

$$U_{MM} = - \frac{I_M + A_M}{2} - (Z_M - \frac{1}{2}) \gamma_{MM} \quad [129]$$

Los valores $\frac{1}{2}(I + A)$ son las electronegatividades en el sentido de Mulliken. Pople y Segal dan los valores de la tabla III.1, obtenidos mediante un método bastante complicado, que permite aumentar la precisión.

TABLA III.1 Electronegatividades en eV. según Pople y Segal ⁽³⁵⁾								
	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$\frac{1}{2}(I + A)$	7,176	3,106	5,946	9,594	14,051	19,316	25,390	32,272
$\frac{1}{2}(I + A)$	-	1,258	2,563	4,001	5,572	7,275	9,111	11,080

3) Las constantes β_{MN}^0 se dividen en dos partes, características de los átomos M y N:

$$\beta_{MN}^0 = \frac{1}{2} (\beta_M^0 + \beta_N^0) \quad [130]$$

Las constantes β_M^0 se escogen de forma que los resultados del CNDO reproduzcan los del cálculo ab-initio con base mínima en una serie de moléculas de prueba. En la tabla III.2 se dan los valores de dados por Pople y Beveridge ⁽⁷⁵⁾

TABLA III.2 Constantes β_M^0									
	H	Li	Be	B	C	N	O	F	
β_M^0	-9	-9	-13	-17	-21	-25	-31	-39	(eV)

$$V_{MN} = \int \chi_\nu \left(-\frac{\nabla^2}{2} - V_M \right) \chi_\nu d\tau \approx -Z_M \gamma_{MN} \quad [131]$$

Si bien cuando M y N están alejados la integral V_{MN} se comporta igual que $-Z_M \gamma_{MN}$ (pues $\lim_{R \rightarrow \infty} \gamma_{MN} = e^2/R$ y $\lim_{R \rightarrow \infty} V_{MN} = -Z_M \cdot e^2/R$), a distancias cortas la igualdad no será cierta, pero podrá escribirse

$$V_{MN} = -f(R_{MN}) Z_M \gamma_{MN} \quad [132]$$

siendo $f(R_{MN})$ una función adecuada. La elección $f(R_{MN}) = 1$ que se hace en el CNDO/2 no tiene ninguna justificación realmente satisfactoria y sin embargo da buenos resultados. Esto probablemente se debe a que se introduce así una compensación a otros errores de signo opuesto.

5) Queda por indicar por último que las integrales de solapamiento $S_{\mu\nu}$ y las $\gamma_{\mu\nu}$ se calculan empleando orbitales con la carga efectiva dada por las reglas de Slater, excepto en el hidrógeno, en el que se toma $Z_H = 1.2$ debido a que se ha comprobado que se obtienen mejores resultados.

III.16.-Expresión de la energía total

Para el cálculo de las constantes de fuerza es necesario disponer de una fórmula que dada la posición de los núcleos permita calcular la energía total del sistema.

Si en la expresión de la energía electrónica

$$E = 2 \sum_i H_{ii}^e + \sum_i \sum_j (2 J_{ij} - K_{ij})$$

sustituimos H_{ii} , J_{ij} y K_{ij} por sus valores

$$H_{ii} = \sum_\mu \sum_\nu c_{\mu i}^* c_{\nu i} H_{\mu\nu}^e$$

$$J_{ij} = \sum_\mu \sum_\nu \sum_\rho \sum_\sigma c_{\mu i}^* c_{\nu i} c_{\rho j}^* c_{\sigma j} (\mu\nu|\rho\sigma)$$

$$K_{ij} = \sum_\mu \sum_\nu \sum_\rho \sum_\sigma c_{\mu i}^* c_{\nu i} c_{\rho j}^* c_{\sigma j} (\mu\rho|\nu\sigma)$$

y aplicamos la definición de $P_{\mu\nu}$, obtenemos

$$E_e = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^e + \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_\nu \sum_\rho \sum_\sigma P_{\mu\nu} P_{\rho\sigma} [(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\rho|\nu\sigma)] \quad [133]$$

Recordando ahora que

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^e + \sum_\rho \sum_\sigma P_{\rho\sigma} [(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\rho|\nu\sigma)]$$

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} [H_{\mu\nu}^c + F_{\mu\nu}] \quad [134]$$

Añadiendo la repulsión internuclear obtendremos la expresión de la energía total:

$$E_{TOTAL} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} [H_{\mu\nu}^c + F_{\mu\nu}] + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad [135]$$

que es la expresión [117] que dimos en la sección III.14.

La energía total suele dividirse en contribuciones monoatómica y poliatómica

$$E_{TOTAL} = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB} \quad [136]$$

Aplicando las expresiones CNDO para $H_{\mu\nu}^c$ y $F_{\mu\nu}$ se obtiene sin dificultad

$$E_A = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} (P_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2) \gamma_{AA} \quad [137]$$

$$E_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (2 P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^c - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB}) + \left(\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{BA} + \frac{1}{2} P_{AB}^2 \gamma_{AB} \right)$$

III.17.-Momento dipolar

El momento dipolar clásico de un conjunto de cargas q_i es

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{R}_i \quad [139]$$

y si $\sum_i q_i = 0$ es independiente del origen.

Al valor medio de la componente x del momento dipolar le corresponderá el operador

$$\mu_{op}^x = - \sum_{\mu} x_{\mu} + \sum_M Z_M \cdot X_M \quad (\text{en u. a.}) \quad [140]$$

donde x_{μ} se refiere a las coordenadas de los electrones y X_M a las de los núcleos. Como la función de onda molecular en la aproximación de Born-Oppenheimer está factorizada en parte nuclear y parte electrónica, $\Psi = \Psi_{nuc} \cdot \Psi_{el}$ tendremos

$$\langle \mu^x \rangle = \sum_M Z_M \langle \Psi_{nuc} | X_M | \Psi_{nuc} \rangle - \sum_{\mu} \langle \Psi_{el} | x_{\mu} | \Psi_{el} \rangle \quad [141]$$

y si suponemos los núcleos fijos en sus posiciones \vec{R}_M :

$$\langle \mu^x \rangle = \sum_M Z_M \cdot X_M - \sum_{\mu} \langle \Psi_{el} | x_{\mu} | \Psi_{el} \rangle \quad [142]$$

Si la función Ψ_{el} es un determinante de Slater de capa cerrada

$$\sum_{\mu} \langle \Psi_{el} | x_{\mu} | \Psi_{el} \rangle = 2 \sum_i \langle \phi_i | x | \phi_i \rangle \quad [143]$$

siendo ϕ_i los orbitales moleculares. Cuando:

resulta

$$\mu_{el} = \sum_p \sum_{\sigma} P_{p\sigma} \langle \chi_p | x | \chi_{\sigma} \rangle \quad [145]$$

Si los orbitales de base χ_{μ} son atómicos/localizados, las integrales $\langle \chi_{\mu} | x | \chi_{\nu} \rangle$ pueden dividirse en tres tipos:

a) $p = \sigma$. En este caso:

$$\langle \chi_p | x | \chi_p \rangle = \int \chi_p^2 x \, d\tau \simeq X_R \quad (p \in R) \quad [146]$$

ya que al ser el momento dipolar total independiente de la posición del origen puede tomarse $x \gg r_{pR}$, $x \simeq X_M$ y factorizarla fuera de $\int \chi_p^2 x \, d\tau$ (aproximación puntual).

b) $p \neq \sigma$, ambos orbitales centrados en el mismo átomo. En un modelo ZDO tratado estrictamente habría que poner $\langle \chi_p | x | \chi_{\sigma} \rangle = \delta_{p\sigma} X_R$. Sin embargo Rople y Segal⁽¹⁾ encuentran que cuando ambas funciones están centradas en el mismo átomo esta aproximación no es conveniente, y distinguen varios tipos de integral, que calculados con orbitales de Slater 2s, 2p de exponente J_R son todos cero excepto:

$$\langle 2s | x | 2p_x \rangle = -5.7735 J_R^{-1} \quad [147]$$

(el exponente J_R es la mitad de la carga efectiva)

c) $p \neq \sigma$ y pertenecientes a átomos distintos. En este caso las integrales $\langle \chi_p | x | \chi_{\sigma} \rangle$ se desprecian.

Las razones que se aducen para la inclusión de las integrales de tipo b) (que dan lugar al llamado μ_{sp}) se basan sobre todo en la obtención de mejores resultados. Naturalmente la cuestión está en decidir si la base del CNDO es realmente ortogonal o no, lo que todavía es punto de discusión. Recientemente Shillady y otros⁽²⁶⁾ han tratado este problema.

Sustituyendo [146] y [147] en [142], poniendo $P_{RR} = \sum_{p \in R} P_{pp}$ y multiplicando por 2.5416 (para pasar de u.a. a debyes) obtenemos

$$\langle \mu^* \rangle = 2.5416 \sum_R (Z_R - P_{RR}) X_R - 14.674 \sum_R^* \frac{P_{R,x} X_R}{J_R} \quad [148]$$

donde \sum_r indica una sumación sobre todos los átomos excluyendo los de hidrógeno.

Expresiones análogas se obtienen para $\langle \mu^y \rangle$ y $\langle \mu^z \rangle$ de forma que finalmente

$$\langle \mu \rangle = \sqrt{(\mu^x)^2 + (\mu^y)^2 + (\mu^z)^2} \quad [149]$$

III.18.-Método INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)

El método CNDO en sus diversas versiones es el más sencillo entre los que satisfacen las condiciones de invariancia estudiadas en III.13. Como se vió, asigna igual energía a todos los términos de una configuración, lo que es evidentemente una simplificación muy drástica.

En 1967 Dixon⁽¹⁷⁾ por una parte y el grupo de Pople⁽¹⁸⁾ independientemente modificaron el CNDO reteniendo las integrales de canje monocentricas del tipo $(xy|xy)$, lo que no viola las condiciones de invariancia.

A efectos de tener en cuenta correctamente las energías de los términos espectrales, y empleando la notación de Slater-Condon para las integrales atómicas, los elementos que hay que retener en el método INDO vienen dados por

$$\begin{aligned} (s^2 | s^2) &= (s^2 | x^2) = F^0 \\ (sx | sx) &= \frac{1}{3} G^1 \\ (x^2 | x^2) &= F^0 + \frac{4}{25} F^2 \\ (x^2 | y^2) &= F^0 - \frac{2}{25} F^2 \\ (xy | sy) &= \frac{3}{25} F^2 \end{aligned} \quad [150]$$

los demás elementos se obtienen de estos por simetría, por ejemplo $(s^2 | z^2) = (s^2 | x^2)$ etc, excepto $(s^2 | xy)$, $(x^2 | xy)$ y $(z^2 | xy)$ que son nulos.

Los parámetros de Slater-Condon F^0 , G^1 y F^2 son integrales bielectrónicas entre las partes radiales de orbitales atómicos, que

Para hacer el INDO lo más parecido posible al CNDO/2 la integral F^0 se calcula analíticamente con orbitales de Slater, de forma que F^0 resulta igual a la χ_{MM} del CNDO/2. Las integrales G^1 y F^2 se obtienen de los valores empíricos dados por Slater ⁽⁷⁹⁾ para el ajuste de niveles atómicos. En la tabla III.3 se encuentran los valores de G^1 y F^2 en eV para los átomos en los que el INDO está parametrizado.

TABLA III.3		Parametros G^1 y F^2 en eV	
ATOMO	G^1	F^2	
Li	2,4908	1,3498	
Be	3,8087	2,4126	
B	5,3941	3,5302	
C	7,2469	4,7026	
N	9,3670	5,9298	
O	11,7546	7,2119	
F	14,4095	8,5487	

El resto del método es igual que en el CNDO/2 excepto que la expresión de la energía de una configuración atómica (necesaria para determinar $U_{\mu\mu}$) será ahora:

$$E(M, 2s^m 2p^n) = m U_{ss} + n U_{pp} + \frac{1}{2}(m+n)(m+n-1) F^0 - \frac{1}{6} m \cdot n \cdot G^1 - n(n-1) F^2 \quad [153]$$

Con estas aproximaciones los elementos de la matriz de Fock son:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\rho \in M} P_{\rho\rho} \left[(\mu^2 | \rho^2) - \frac{1}{2} (\mu\rho | \mu\rho) \right] + \sum_{N \neq M} (P_{NN} - Z_N) \chi_{MN} \quad [154]$$

$$F_{\mu\nu} \begin{cases} = H_{\mu\nu}^C - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \chi_{MN} & (M \neq N) \\ = \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \left[3 (\mu\nu | \mu\nu) - (\mu^2 | \nu^2) \right] & (\mu \in M, \nu \in M) \end{cases} \quad [155]$$

Los resultados del método INDO en cuanto a la predicción de geometrías moleculares y momentos dipolares son por lo general muy parecidos a los del CNDO/2. Los potenciales de ionización (obtenidos

nacionales de los sistemas de ocupación, son algo mejores que los del CNDO. La principal ventaja del INDO parece ser su capacidad para distinguir los estados singletes y tripletes de capas abiertas. Consume un tiempo de computación poco mayor que el CNDO, y para los elementos del H al F puede emplearse el programa CNDO/INDO del Q.C.P.E. nº 141. Debido a esta facilidad efectuaremos nuestros cálculos con ambos métodos (CNDO/2 e INDO) y compararemos los resultados.

OBTENCION DE LAS INTENSIDADES

POR AJUSTES EMPIRICOS

La representación de los datos experimentales mediante fórmulas empíricas es un problema común a gran parte de los trabajos científicos y no hace falta resaltar su interés. Este es mayor cuando los datos experimentales han de compararse con otros obtenidos teóricamente, ya que puede ahorrar trabajo enfocando los cálculos teóricos hacia la determinación de los parámetros de las fórmulas en vez de hacer la obtención de cada dato particular. Mediante el manejo de fórmulas se puede evaluar el grado de exactitud de los datos experimentales y detectar la presencia de medidas anómalas que convenga no tomar en cuenta en un primer estudio teórico, sino buscar posteriormente las razones de su anomalía.

En este capítulo exponemos un método que puede relacionar entre sí las intensidades de las cetonas alifáticas, sin introducir ninguna hipótesis teórica. El método es de naturaleza puramente estadística y lo aplicamos también a la determinación de las frecuencias $\nu_{\text{C=O}}$ y los potenciales de ionización de los compuestos estudiados, magnitudes que, al igual que la intensidad $A_{\text{C=O}}$, están directamente relacionadas con el grupo carbonilo.

Se dan dos versiones del método. La primera tiene la ventaja de ser más fácil de aplicar que la segunda, pero en casos desfavorables puede verse muy afectada por los errores experimentales de los datos que se manejen. En la segunda versión se elimina este inconveniente, y se llega a la deducción de un sistema para refinar los datos experimentales que puede tener utilidad general.

El valor de una magnitud tal como la intensidad A_{CO} en una serie de moléculas $R_i R_j CO$ depende fundamentalmente de la naturaleza del enlace CO , y en menor grado de la de los sustituyentes R_i y R_j . Numerando los que vayan a intervenir (por ejemplo $Me \rightarrow 1$, $Et \rightarrow 2 \dots$ etc.), los valores experimentales de A_{CO} (o los de otra magnitud cualquiera) se podrán ordenar en una matriz que llamaremos J_{ij} , indicando cada subíndice la naturaleza de un sustituyente. Asignemos a cada sustituyente R un número característico, J , cuyo valor decidiremos mas adelante y supongamos que pueda encontrarse una función $z = f(x, y)$ tal que cuando $x = J_i$ e $y = J_j$ sea $z = J_{ij}$. Cuando el efecto de cambiar los sustituyentes no es muy grande será aconsejable desarrollar $f(x, y)$ en serie de potencias. Llegando hasta los términos cuadráticos, se encuentra:

$$z = a_0 + a_1 x + a_1' y + a_2 xy + a_3 x^2 + a_3' y^2 \quad [1]$$

o sustituyendo x, y, z por sus valores:

$$J_{ij} = a_0 + a_1 J_i + a_1' J_j + a_2 J_i J_j + a_3 J_i^2 + a_3' J_j^2 \quad [2]$$

Como ha de ser $J_{ij} = J_{ji}$ tendremos $a_1' = a_1$ y $a_3' = a_3$

$$J_{ij} = a_0 + a_1 (J_i + J_j) + a_2 J_i J_j + a_3 (J_i^2 + J_j^2) \quad [3]$$

Tomemos un sustituyente, R_0 , como referencia y hagamos $J_i = J_{i0} - N$, donde N es una constante arbitraria y J_{i0} el valor de la magnitud que se estudia en la molécula $R_i R_0 CO$ (en particular $J_0 = J_{00} - N$).

Aplicando la fórmula [3] al caso en que $J_{ij} = J_{i0}$:

$$J_{i0} = [a_0 + a_1 (J_{i0} - 2N) + a_2 (N^2 - N J_{i0}) + a_3 (J_{i0}^2 + 2N^2 - 2N J_{i0})] + \\ + J_{i0} [a_1 + a_2 (J_{i0} - N) - 2a_3 N] + J_{i0}^2 a_3 \quad [4]$$

Como la ecuación [4] ha de cumplirse para cualquier valor de J , los coeficientes no podrán ser arbitrarios sino que habrán de satisfacer las relaciones:

$$a_3 = 0$$

$$J_{ij} = a_0 + a_1 (J_i + J_j) + a_2 J_i J_j \quad [5]$$

$$a_1 + a_2 (J_{00} - N) = 1 \quad [6]$$

Según escojamos ahora $N = 0$, ó $N = J$ obtenémos dos formas interesantes para relacionar los valores de la magnitud en estudio en cada molécula $R_i R_j CO$ con los que tiene en las $R_i R_o CO$ y $R_j R_o CO$. Abordaremos por separado ambas posibilidades.

IV.2.-Primera versión del método

Dando a la constante arbitraria N el valor J_{oo} es $J_i = J_{i_o} - J_{oo}$ y las condiciones [5], [6] y [7] pueden resumirse en la forma

$$J_{ij} = J_{oo} + J_i + J_j + a J_i J_j \quad [8]$$

que sólo contiene el parámetro a . Cuando el método sea aplicable a una determinada magnitud, el cociente

$$a_{ij} = \frac{J_{ij} - J_{oo} - J_i - J_j}{J_i J_j} \quad [9]$$

será en principio constante. Es importante notar que el numerador

$$J_{ij} - J_{oo} - J_i - J_j = J_{ij} + J_{oo} - J_{i_o} - J_{j_o} \quad [10]$$

suele ser un número pequeño, por lo que puede verse muy afectado por los errores experimentales de las J_{ij} . Por ello, y porque el método es aproximado, se debe tomar como constante " a " la media ponderada de los valores de a_{ij} , asignando a cada valor un peso estadístico proporcional, por ejemplo, a la diferencia entre el numerador [10] y el límite de significatividad dado por el error probable de este numerador.

IV.3.-Aplicación a las intensidades

Mediante los datos de las referencias ⁽²³⁾ y ⁽²⁴⁾, obtenidos anteriormente en nuestro departamento, que damos en la tabla 1, se construye sin dificultad la tabla 2. Se ha tomado como referencia el radical terbutilo pues conocemos todas las intensidades $A_{co}(tBu R_i CO)$ y sus diferencias son suficientemente grandes frente al error experimental (del orden de 0,3) para ser significati

$$R_i R_j CO \quad (\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 10^{-3})$$

TABLA IV.2 :Ajuste a las intensidades. Primera versión

COMBUSTO		J_{ij} exp.	$J_{ij}-J_{\infty}-J_i-J_j$	a_{ij}	n_{ij}	J_{ij} cal.	dif.
1	Me-CO-Me	18,5	-4,1	-0,136	3	18,7	0,2
2	Me-CO-Et	18,2	-2,1	-0,119	2	18,0	-0,2
3	Me-CO-iPr	17,8	-0,3	-0,055	0	17,4	-0,4
4	Et-CO-Et	16,5	-1,5	-0,146	1	16,7	0,2
5	Et-CO-iPr	15,4	-0,4	-0,125	0	15,4	0,0
6	iPr-CO-iPr	(15,8)				13,5	(-2,3)

$\bar{a} = -0,13$

$J_{\text{CO}}(\text{tBu}_2\text{CO}) = 11,6$; $J_{\text{iPr}} = 1,0$; $J_{\text{Et}} = 3,2$; $J_{\text{Me}} = 5,5$

resultar como se verá más adelante un valor mucho más probable.

Las intensidades de las cetonas se reproducen bien tomando $a = -0,13$. Los aldehídos siguen un comportamiento algo distinto, lo que puede atribuirse a una variación en las propiedades de cada sustituyente al pasar de las cetonas a los aldehídos. Esta suposición se confirma en el capítulo VI, en el que se comprobará que las distancias internucleares de cada sustituyente no varían al pasar de una cetona a otra, pero cambian apreciablemente al pasar a los aldehídos. Por lo demás los errores obtenidos concuerdan con los experimentales, ya que en esta versión los valores calculados para J_{ij} incluyen los errores en J_{i_0} y J_{j_0} . Se obtiene un valor claramente anómalo en la di-isopropilcetona, que posiblemente se deba a algún error experimental.

IV.4.-Aplicación a la posición de las bandas.

Los resultados son comparables a los obtenidos para las intensidades, pero no se observa ninguna anomalía excesiva. Veanse tablas IV.3-4, obtenidas con datos de la misma procedencia que las intensidades.

IV.5.-Aplicación de los potenciales de ionización

En este caso, el número de datos experimentales disponibles es menor. Los de la tabla 5 están tomados de ⁽⁸⁰⁾ excepto el del tBuCHO cuyo valor se ha estimado aproximadamente. Todos los datos corresponden a potenciales de fotoionización. En este caso conviene tomar como referencia el hidrógeno pues conocemos el potencial para el formaldehído y las diferencias son adecuadas. Los buenos resultados que se obtienen, (tabla VI), hacen pensar que en esta magnitud la diferencia de geometría entre las cetonas y los al-

TABLA IV.3: números de ondas de la banda de tensión CO en compues-
 tos R₂R_jCO (cm⁻¹)

$R_j \backslash R_i$	H	Me	Et	iPr	tBu
H		1728	1738	1739	1726
Me	1728		1722	1718	1710
Et	1738	1722		1717	1707
iPr	1739	1718	1717		1707
tBu	1726	1710	1707	1707	

(disolución en Cl_4C , error probable $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$)

TABLA IV.4 :Ajuste a los números de ondas. Primera versión

COMPUESTO		J_{ij} exp.	$J_{ij} - J_{ij} - J_{ij} - J_{ij}$	a_{ij}	J_{ij}	J_{ij} cal	dif.
1	Me-CO-Me	1718	-16	-0,0278	7	1719	1
2	Me-CO-Et	1722	- 9	-0,0179	0	1718	-4
3	Me-CO-iPr	1718	-13	-0,0258	4	1718	0
4	Et-CO-Et	1721	- 7	-0,0159	0	1716	-5
5	Et-CO-iPr	1717	-11	-0,0249	2	1716	-1
6	iPr-CO-iPr	1717	-11	-0,0249	2	1716	-1

$a = -0,026$

J (tBu CO) = 1686 ; $J = J = 21$; $J = 24$

TABLA IV.5: Potenciales de fotoionización de comp. $R_i R_j CO$ (en eV)

$R_i \backslash R_j$	H	Me	Et	iPr	tBu
H	10,88	10,21	9,98	9,76	(9,54)
Me	10,21	9,69	9,52	9,30	9,17
Et	9,98	9,52	9,32	-	-
iPr	9,76	9,30	-	-	-
tBu	(9,54)	9,17	-	-	-

TABLA IV.6: Ajuste a los potenciales de ionización. Primera versión

	COMPUESTO	J_{ij} exp	$J_{ij} - J_e - J_i - J_j$	a_{ij}	w_{ij}	J'_{ij} cal	dif
1	Me-CO-Me	9,69	0,15	0,33	1	9,68	-0,01
2	Me-CO-Et	9,52	0,21	0,35	1	9,50	-0,02
3	Me-CO-iPr	9,30	0,21	0,28	1	9,33	0,03
4	Me-CO-tBu	9,17	0,30	0,33	1	9,16	-0,01
5	Et-CO-Et	9,32	0,24	0,30	1	9,34	0,02
6	Et-CO-iPr	-				9,16	
7	Et-CO-tBu	-				9,03	
8	iPr-CO-iPr	-				9,04	
9	iPr-CO-tBu	-				8,90	
10	tBu-CO-tBu	-				8,77	

$$\bar{a} = 0,32$$

$$J_{00}(H_2CO) = 10,88 \quad ; \quad J_{Me} = -0,67 \quad ; \quad J_{Et} = -0,90 \quad ; \quad J_{iPr} = -1,12 \quad ; \quad J_{tBu} = -1,34$$

IV.6.-Segunda versión

Si en la tabla 2 hubiera os tomado el valor experimental $A_{00} = 13,2$ para la etilintercbutiloetona, cuatro de los nueve valores que estamos utilizando (aquellos en los que interviene J_{01}) se verían afectados de un error tan grande que enmascararía la posible aplicación del método en la versión anteriormente expuesta. En la siguiente versión la presencia de un número limitado de anomalías se detecta fácilmente, y además permite refinar los valores J_{i0} que en el método anterior había que suponer exactos.

Volvamos a la fórmula [5] y hagamos $N=0$, es decir $J_1 = J_{10}$ en cuyo caso las condiciones [6] y [7] se transforman en

$$a_1 + a_2 J_{00} = 1 \quad [11]$$

$$a_0 + a_1 J_{00} = 0 \quad [12]$$

o bien:

$$J_{00} = -\frac{a_0}{a_1} = \frac{1-a_1}{a_2} \quad [13]$$

Ahora habrá que emplear, en vez de [8] la siguiente expresión con tres parámetros:

$$J_{ij} = a_0 + a_1 (J_i + J_j) + a_2 J_i J_j \quad [14]$$
$$(J_i = J_{i0})$$

Si en esta ecuación mantenemos fijo el índice j , (lo que indicamos poniendo \bar{j}), resulta:

$$J_{i\bar{j}} = (a_0 + a_1 J_{\bar{j}}) + (a_1 + a_2 J_{\bar{j}}) J_i = A_{\bar{j}} + B_{\bar{j}} J_i \quad [15]$$

Sobre papel milimetrado o mediante el método de los mínimos cuadrados se ajustan sendas rectas (tantas como valores pueda tomar el índice j) a $J_{i\bar{j}}$ como función de J_i . Se obtienen así $A_{\bar{j}}$ y $B_{\bar{j}}$ para los distintos valores del índice j (puede añadirse $A_0 = 0$ y $B_0 = 1$ para $j=0$), que, según [15], podrán ajustarse a nuevas rectas:

$$A_j = a_0 + a_1 J_j \quad [16]$$

$$B_j = a_1 + a_2 J_j \quad [17]$$

de las que se obtienen a_0 , a_1 y a_2 .

Debido a los errores experimentales puede haber cierta diferencia entre los valores de a_1 obtenidos por [16] y por [17] por lo que resulta preferible obtener a_0 y a_1 de [16] y aplicar la expresión

$$a_2 = \frac{1 - a_1}{J_{00}} \quad [18]$$

procedente de la [13], o bien obtener a_1 y a_2 de [17] y poner $a_0 = -a_1 J_{00}$.

IV.7.-Detección de medidas anómalas

Al representar sobre papel milimetrado la recta

$$J_{ij} = A_j + B_j J_{0i} \quad [19]$$

La detección es inmediata cuando la anomalía no se refiere a los compuestos tomados como referencia, pues el punto correspondiente a la medida anómala se separa de las rectas definidas por los demás puntos en todas las representaciones en que intervenga. Cuando la anomalía está en uno de los compuestos de referencia puede llegar a enmascarar la aplicabilidad del método, por lo que debe comprobarse si la corrección de algún valor J_{i0} influye decisivamente en la linealidad de las representaciones. Esto ocurre en el caso de la intensidad, como se comprueba en las figuras 1-6. En las figuras 1, 2 y 3 se hacen las representaciones del tipo de la ec. [19], para j correspondiente a isopropilo, etilo y metilo respectivamente, con los datos de la tabla I. No se observa ninguna relación lineal entre los puntos. En las figuras 4, 5 y 6 se hacen las mismas representaciones tomando 14,6 en vez de 12,9 para la intensidad de la etiltercbutilcetona. La linealidad es ahora muy aparente, y examinando la figura 4 se deduce también la conveniencia de tomar 13,5 en vez de 15,8 para la intensidad de la di-isopropilcetona.

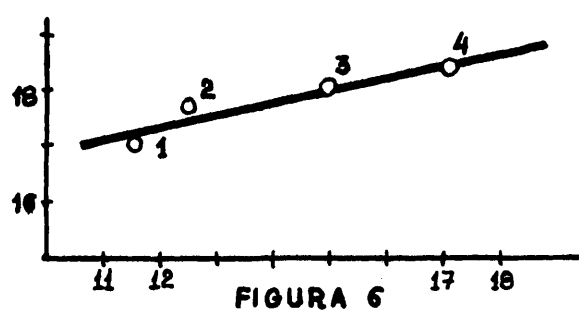
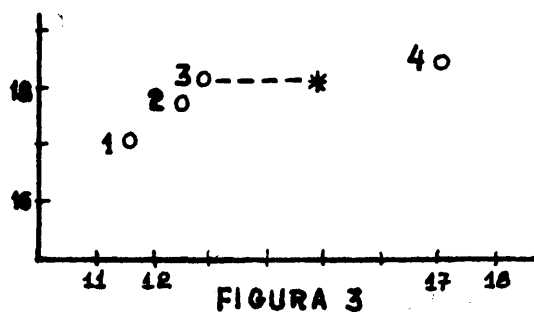
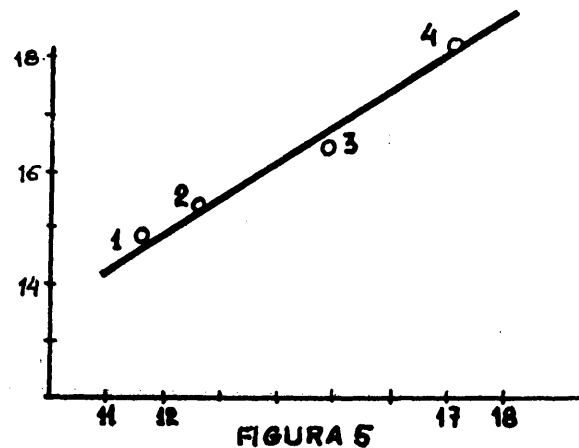
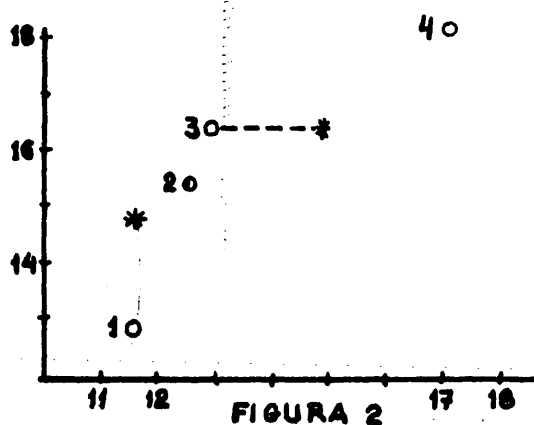
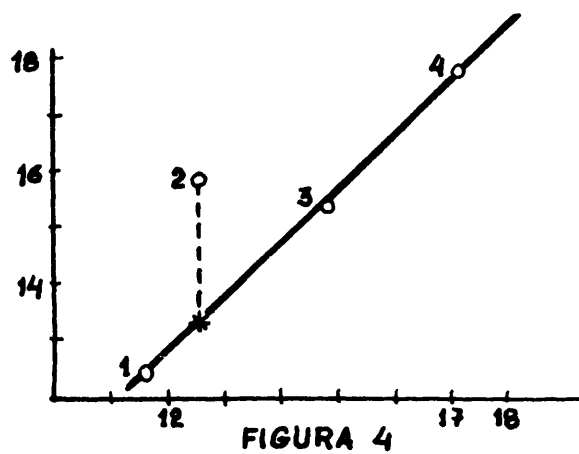
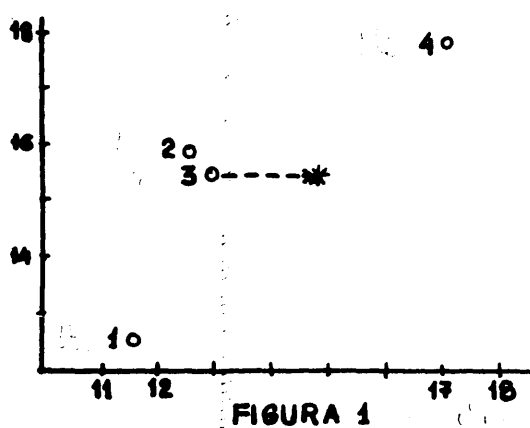
Sobre diez medidas independientes sólo hay que corregir

FIGURAS 1-6: Detección de medidas anómalas

1 = t-butilo 2 = i-propilo 3 = etilo 4 = metilo

En las figuras 1-3 $A(Et-tBu) = 12,9$ y * significa la posición de los puntos si $A(Et-tBu) = 14,8$

En las 4-6 $A(Et-tBu) = 14,8$ y * significa la posición de los puntos si $A(LPr_2) = 13,5$



ciones sean compatibles con el error experimental de las medidas ($\pm 0,3$), por lo que en adelante emplearemos los valores corregidos de la intensidad de la etiltercbutilcetona y la di-isopropilcetona.

IV.8.-Refinado de los datos experimentales

La fórmula [15] nos permite recalcular los valores de J_{ij} en forma independiente tomando como sustituyente de referencia, sucesivamente, todos los que intervengan. También se obtiene así el error standard de A(calculada) en cada ajuste. Los resultados pueden verse en las tablas IV. 7, 8, 9 y 10 en las que el error standard que figura entre parentesis junto a cada fila se ha calculado por la conocida fórmula

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n - k}} \quad [20]$$

donde d_i son las desviaciones de cada punto respecto de la recta ajustada por el método de los mínimos cuadrados, n el número de puntos ajustados y $k=2$ es el número de parámetros del ajuste.

Cuando se toma como referencia el metilo los resultados son muy malos, lo que ya era de esperar ya que los valores J_{i0} cubren un intervalo muy pequeño frente a los errores experimentales. En la tabla XI se dan los valores de las intensidades de cada compuesto obtenidas en las tablas 7, 8 y 9 y se calculan los valores medios y los errores por las fórmulas⁽²¹⁾

$$\bar{A} = \frac{\sum A_i W_i}{\sum W_i} \quad [21]$$

error calculado,

$$\sigma_c = \frac{1}{\sqrt{W_i}} \quad [22]$$

error experimental

$$\sigma_A = \sqrt{\frac{\sum d_i^2 W_i}{(n-1) \sum W_i}} \quad [23]$$

donde W_i es el peso estadístico de cada medida en la media ($W_i = \sigma_i^{-2}$), y n es el número de datos empleados para calcular cada valor me-

$$J_{ij} = A_j + B_j J_{i0}$$

y errores estándar de los valores dados en cada fila.

TABLA 7: tercbutilo como referencia

$R_j \backslash R_i$	Me	Et	iPr	tBu	σ_r
Me	18,61	18,08	17,57	17,34	0,26
Et	18,09	16,70	15,36	14,75	0,16
iPr	17,71	15,55	13,49	12,55	0,13

TABLA 8: isopropilo como referencia

$R_j \backslash R_i$	Me	Et	iPr	tBu	σ_r
Me	18,62	18,04	17,58	17,36	0,28
Et	18,15	16,60	15,37	14,78	0,08
tBu	17,19	14,64	12,62	11,66	0,14

TABLA 9: etilo como referencia

$R_j \backslash R_i$	Me	Et	iPr	tBu	σ_r
Me	18,55	18,21	17,59	17,25	0,19
iPr	17,87	15,25	13,55	12,63	0,13
tBu	17,25	14,47	12,68	11,70	0,27

TABLA 10: metilo como referencia

$R_j \backslash R_i$	Me	Et	iPr	tBu	σ_r
Me	17,6	16,9	16,0	14,4	0,7
iPr	16,9	15,9	14,5	12,0	1,1
tBu	16,3	15,2	13,6	11,0	1,1

TABLA IV.11: Obtención de los valores refinados de la intensidad

COMPUESTO	A exp	A refinada	$\sigma_{\text{calculado}}$	\bar{A}_w	σ_{exp}
Me-CO-Me	18,5	(18,61 \pm 0,26), (18,62 \pm 0,28), (18,55 \pm 0,19)	0,13	18,58	0,023
Me-CO-Et	18,2	(18,08 \pm 0,26), (18,04 \pm 0,28), (18,21 \pm 0,19), (18,09 \pm 0,16), (18,15 \pm 0,08).	0,063	18,14	0,021
Me-CO-iPr	17,8	(17,57 \pm 0,26), (17,58 \pm 0,28), (17,59 \pm 0,19), (17,71 \pm 0,13), (17,87 \pm 0,13)	0,076	17,72	0,059
Me-CO-tBu	17,1	(17,34 \pm 0,26), (17,36 \pm 0,28), (17,25 \pm 0,19), (17,19 \pm 0,14), (17,25 \pm 0,27).	0,091	17,25	0,031
Et-CO-Et	16,5	(16,70 \pm 0,16), (16,60 \pm 0,08)	0,072	16,62	0,023
Et-CO-iPr	15,4	(15,36 \pm 0,16), (15,37 \pm 0,08) (15,55 \pm 0,13), (15,25 \pm 0,13)	0,056	15,38	0,054
Et-CO-tBu	(12,9)	(14,75 \pm 0,16), (14,78 \pm 0,08) (14,64 \pm 0,14), (14,47 \pm 0,27)	0,062	14,73	0,047
iPr-CO-iPr	(15,8)	(13,49 \pm 0,13), (13,55 \pm 0,13)	0,092	13,52	0,030
iPr-CO-tBu	12,6	(12,55 \pm 0,13), (12,62 \pm 0,14) (12,63 \pm 0,13), (12,68 \pm 0,27)	0,074	12,61	0,023
tBu-CO-tBu	11,6	(11,66 \pm 0,14), (11,70 \pm 0,27)	0,12	11,67	0,016

TABLA IV.12: Ajuste de la intensidad con los datos refinados

COMPUESTO	A_{exp}	$A_{refinada}$	a_{ij}	W_{ij}	$A_{calculada}$	(exp-cal)	* (exp-c)
Me-CO-Me	18,5	18,58	-0,137	7	18,72	0,2	0,2
Me-CO-Et	18,2	18,14	-0,127	5	18,06	0,1	0,2
Me-CO-iPr	17,8	17,72	-0,090	0	17,47	0,3	0,4
Et-CO-Et	16,5	16,62	-0,125	1	16,55	0,1	0,2
Et-CO-iPr	15,4	15,38	-0,101	0	15,29	0,1	0,0
iPr-CO-iPr	(15,8)	13,52	-0,033	0	13,43	-	-

* calculada a partir de los datos experimentales

$$\bar{a} = -0,132$$

$$J \text{ (tBu CO)} = 11,67 \quad ; \quad J = 0,94 \quad ; \quad J = 3,06 \quad ; \quad J = 5,58$$

neralmente los errores experimental y calculado no son exactamente iguales, lo que indica un cierto grado de error sistemático. Es de suponer que este error se debe a que las aproximaciones lineales empleadas no sean exactamente aplicables. Si comparamos los errores, $\overline{\sigma}_C = 0,08$ y $\overline{\sigma}_A = 0,03$, vemos que la diferencia es pequeña frente al error de las medidas individuales ($\pm 0,3$), por lo que podemos afirmar que los valores refinados mejoren en general a los medidos directamente.

Los datos refinados pueden ajustarse a una fórmula análogamente a como se hizo con los datos experimentales. La tabla 12 muestra el cálculo de la intensidad A con datos refinados, análogo al que se hizo en la tabla 2 con los datos experimentales. La aplicación al potencial de ionización y la posición de las bandas se hace de la misma forma y no la detallaremos.

Los resultados se encuentran en la tabla 13.

COMPUESTO	A_{exp}	A_{ref}	A_{calc}	ν_{exp}	ν_{ref}	ν_{calc}	I_{exp}	I_{ref}	I_{calc}
H ₂ CO	-	-	-	-	-	-	10,88	10,878	10,878
Me-CO-H	14,7	-	-	1728	-	-	10,2	10,210	10,210
Et-CO-H	16,1	-	-	1738	-	-	9,98	9,988	9,988
iPr-CO-H	19,6	-	-	1739	-	-	9,76	(9,72)	9,72
tBu-CO-H	20,0	-	-	1726	-	-	-	9,536	9,536
Me-CO-Me	18,5	18,6	18,7	1718	1718,6	1719	9,69	9,692	9,687
Me-CO-Et	18,2	18,1	18,1	1722	1718,1	1718	9,52	9,514	9,513
Me-CO-iPr	17,8	17,7	17,5	1718	1718,1	1718	9,30	(9,33)	9,302
Me-CO-tBu	17,1	17,3	17,3	1710	1709,7	1710	9,17	9,173	9,159
Et-CO-Et	16,5	16,6	16,6	1721	1716,9	1717	9,32	9,335	9,355
Et-CO-iPr	15,4	15,4	15,3	1717	1716,9	1717	-	-	9,164
Et-CO-tBu	12,9	14,7	14,7	1707	1707,2	1707	-	-	9,034
iPr-CO-iPr	15,8	13,5	13,4	1717	1716,9	1717	-	-	8,995
iPr-CO-tBu	12,6	12,6	12,6	1707	1707,2	1707	-	-	8,882
tBu-CO-tBu	11,6	11,7	11,7	1686	1685,1	1686	-	-	8,779

$$A_{calc} = J_0 + J_i + J_j - 0,132 J_i J_j \quad (\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 10^{-3})$$

$$\nu_{calc} = J_0 + J_i + J_j - 0,0256 J_i J_j \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$I_{calc} = J_0 + J_i + J_j + 0,325 J_i J_j \quad (\text{eV})$$

OBTENCION DE LAS INTENSIDADES A PARTIR

DE LA APROXIMACION π -ELECTRONICA

V.1.-La aproximación pi-electronica

Las moléculas orgánicas no saturadas forman sin duda el grupo más extensamente estudiado en la química. En estas moléculas resulta posible, al menos aproximadamente, tratar con independencia de los demás, a los electrones de los enlaces dobles. Hay varias razones que justifican esta posibilidad:

a) Por razones de simetría. En las moléculas planas, se llaman orbitales pi a los orbitales que son antisimétricos en la reflexión respecto al plano de la molécula, y orbitales sigma a los que son simétricos. Si tomamos como plano xy el de la molécula, los orbitales sigma serán combinaciones lineales de orbitales atómicos s, p_x y p_y , mientras que los pi serán combinación de orbitales p_z exclusivamente. Como los orbitales sigma y pi, por su distinta simetría, no se mezclaran, podría ser posible tratarlos independientemente.

b) Esta posibilidad, debida a la simetría, se confirma por razones energéticas. Las energías de los orbitales pi están normalmente por encima de las de los orbitales sigma, lo que significa que un electrón en un orbital pi está menos fuertemente ligado a los núcleos que en los orbitales sigma. Como consecuencia los electrones de los orbitales pi son más polarizables y se deslocalizan con más facilidad, diferenciándose ambos tipos de electrones en su comportamiento químico.

Como la función de ondas de sistemas independientes es un producto, la traducción matemática de las consideraciones antedichas, es poner para las moléculas con n electrones pi:

$$\Psi = \Psi_{\pi}(1, 2, \dots, n_{\pi}) \cdot \Psi_{\sigma}(n_{\pi} + 1, \dots, n) \quad [1]$$

siendo n el número total de electrones.

se "separación sigma-pi", y se mantiene, como aproximación, incluso en casos en que la justificación de simetría no es estrictamente aplicable, como en los derivados alquilsustituídos de los compuestos aromáticos y similares.

Es conveniente factorizar también el hamiltoniano electrónico [III.4] en dos partes:

$$\hat{H} = \hat{H}_\sigma + \hat{H}_\pi \quad [2]$$

$$\hat{H}_\pi = \sum_{\mu=1}^{n_\pi} \left(-\frac{\nabla_\mu^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{\mu A}} \right) + \sum_{\mu > \nu}^n \sum_{\nu > n_\pi}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad [3]$$

$$\hat{H}_\sigma = \sum_{\mu=n_\pi+1}^n \left(-\frac{\nabla_\mu^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{\mu A}} \right) + \sum_{\mu > \nu > n_\pi}^n \sum_{\nu > n_\pi}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad [4]$$

La parte \hat{H}_π incluye las repulsiones de los electrones π entre ellos y con los electrones sigma, mientras que la \hat{H}_σ solo incluye repulsiones entre electrones sigma. Promediando el efecto de los electrones sigma sobre los pi, sería:

$$\hat{H}_\pi^{\text{eff}} = \sum_{\mu=1}^{n_\pi} \left[-\frac{\nabla_\mu^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{\mu A}} + v^\sigma(\mu) \right] + \sum_{\mu > \nu}^{n_\pi} \sum_{\nu > n_\pi}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad [5]$$

donde $v^\sigma(\mu) = \left\langle \Psi_\sigma \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \Psi_\sigma \right\rangle$ ($\nu \in \sigma, \mu \in \pi$).

Suele escribirse $\hat{H}_\pi^{\text{eff}} = \sum_\mu H_\mu^\sigma + \sum_{\mu < \nu} \sum_{\nu > n_\pi}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}}$, dando por sobreentendido que se refiere a la expresión [5], y sólo incluye las coordenadas de los electrones pi. Con estas aproximaciones, la energía total es:

$$E = E_\sigma + E_\pi \quad [6]$$

$$E_\sigma = \langle \Psi_\sigma | H_\sigma | \Psi_\sigma \rangle \quad [7]$$

$$E_\pi = \langle \Psi_\pi | H_\pi^{\text{eff}} | \Psi_\pi \rangle \quad [8]$$

E_π y Ψ_π serán las soluciones de una ecuación de Schrödinger análoga a las estudiadas en el capítulo III, pero de dimensiones reducidas.

V.2.-Métodos tipo Hückel

La utilidad de la aproximación pi, y la extensión de su uso no se ha debido tanto a la reducción de dimensiones apuntada al

maciones mas drásticas, que conducen a los métodos tipo Hückel, caracterizados por los siguientes puntos:

a) El hamiltoniano H_{π}^{eff} se sustituye por una suma de operadores monoelectrónicos que incluyen el efecto promediado de la repulsión interelectrónica.

$$\hat{H}_{\pi} \approx \sum_{\mu} h_{\mu}^{\text{eff}} \quad [9]$$

b) La función de ondas Ψ_{π} es un producto simple de orbitales monoelectrónicos

$$\Psi_{\pi} = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \dots \phi_n(n) \quad [10]$$

La utilización de un determinante de Slater conduce a resultados idénticos pues el hamiltoniano [9] no contiene terminos bielectrónicos. Resulta

$$E = \sum_i^n \int \phi_i^* h_{\mu}^{\text{eff}} \phi_i d\tau_{\mu} = \sum_i e_i \quad [11]$$

c) Por simplicidad nos referimos ahora a los hidrocarburos alternantes, en los que cada átomo de carbono aporte un electrón al sistema π . Los orbitales moleculares ϕ_i se representan por una combinación lineal de orbitales atómicos χ_{μ} , uno por cada carbono. Más adelante nos referiremos a la inclusión de heteroátomos y sustituyentes saturados.

$$\phi_i = \sum c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad [12]$$

d) Los coeficientes $c_{i\mu}$ se determinan por las condiciones de energía mínima:

$$\frac{\partial E}{\partial c_{i\mu}} = 0 \Rightarrow \frac{\partial e_i}{\partial c_{i\mu}} = 0 \quad [13]$$

Operando en forma parecida a como se hizo en el capítulo III se obtienen sin dificultad las "ecuaciones seculares"

$$\sum c_{i\mu} (h_{\mu\nu} - e_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad [14]$$

donde $h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} h_{\mu}^{\text{eff}} \chi_{\nu} d\tau$ y $S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau$.

e) Se aplica la aproximación ZDO, es decir

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad [15]$$

En este caso la aproximación está más justificada que en el capítulo III, pues el solapamiento entre los orbitales p_{π} de átomos

f) Los elementos $h_{\mu\nu}$ se tratan como parámetros empíricos. Se supone $h_{\mu\nu} = 0$ si μ y ν corresponden a átomos no directamente enlazados. Si todos los átomos se suponen equivalentes sería $h_{\mu\mu} = \text{cte.}$ y se escribe:

$$h_{\mu\mu} = \alpha$$

Si los enlaces entre átomos contiguos también fueran equivalentes unos a otros sería:

$$h_{\mu\nu} \begin{cases} = \text{cte} = \beta & \text{si } \mu \text{ y } \nu \text{ están enlazados} \\ = 0 & \text{si no lo están} \end{cases} \quad [17]$$

La presencia de dos constantes desconocidas α y β no supone ninguna dificultad para la resolución de las ecuaciones seculares, ya que puede tomarse α como origen de energía, y β como unidad.

V.3.-Tratamiento de los heteroátomos

A efectos prácticos podemos considerar que cada heteroátomo sustituye en la molécula a un átomo de carbono, de manera que el tratamiento más adecuado es tomar un orbital p_{π} sobre cada heteroátomo y operar igual que antes, alterando adecuadamente los valores de $h_{\mu\nu}$. Sea X el heteroátomo. Los elementos diagonales $h_{\mu\mu}$ tendrán tres posibles valores según se refieran a X, a un carbono ordinario, o a uno contiguo a X

$$h_{\mu\mu} \begin{cases} = \alpha_X & \text{si } X_{\mu} \text{ corresponde a X} \\ = \alpha'_C & \text{si } X_{\mu} \text{ corresponde a C contiguo} \\ = \alpha & \text{en los demás casos} \end{cases} \quad [18]$$

Los elementos no diagonales no nulos podrán ser

$$h_{\mu\nu} \begin{cases} = \beta_{CX} & \text{si } \mu \text{ ó } \nu \text{ corresponden a X} \\ = \beta & \text{en los demás casos} \end{cases} \quad [19]$$

Sobre la elección de los parámetros α_i y β_j hay una gran cantidad de bibliografía, aunque siempre se coincide en tomar α como ori-

$$\alpha_i = \alpha + \delta_i \beta \quad [20]$$

$$\beta_{ij} = k_{ij} \beta$$

y se dan δ_i y k_{ij} . Parece ser que el método más adecuado para elegir estos parámetros es el que empezaron a usar Mc.Weeny y Peacock⁽⁸²⁾. Consiste en tomar para $h_{\mu\nu}$ aquellos valores que mejor reproducen los resultados de los métodos SCF en una serie de moléculas de prueba. En particular para la parametrización del grupo carbonilo nos hemos basado en un trabajo de Bonnet y Cocordano que dan⁽⁸³⁾

$$h_{oo} = \alpha_o = \alpha + 0,7\beta$$

$$h_{cc} = \alpha_c = \alpha + 0,2\beta \quad [21]$$

$$\beta_{co} = 1,1\beta$$

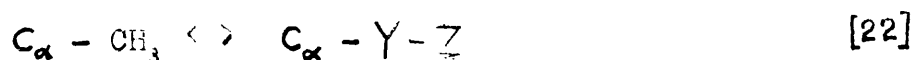
Es importante resaltar que en los cálculos empíricos de O.M. no se consigue igual grado de aproximación en las energías y en los coeficientes. Debido a esto si la parametrización se hace a partir de las densidades de carga, los parámetros serán poco apropiados para calcular magnitudes relacionadas con las energías (potenciales de ionización, energías de activación y de resonancia etc.), y viceversa, si se obtienen de datos energéticos no serán apropiados para estudiar distribuciones electrónicas. Esto lo hemos comprobado en el caso del grupo CO en las cetonas, en donde intentamos repetir los cálculos del final de este capítulo parametrizando mediante los potenciales de ionización, que son mejor conocidos que los momentos dipolares. Los resultados fueron tan malos que ni siquiera los incluimos. Los parámetros [21] se derivan de la matriz densidad, por lo que resultan apropiados para calcular momentos dipolares, o sus variaciones.

V.4.-Influencia de los sustituyentes saturados

La experiencia muestra que la sustitución de un hidrógeno por un radical como el metilo modifica notablemente las propiedades de las moléculas no saturadas. Así el etileno o el benceno no

tienen momento dipolar mientras que el propeno y el metililenceno tienen 0,35 y 0,37 Dbyes respectivamente. El problema de tomar en cuenta estas sustituciones en los calculos tipo Hückel se ha abordado mediante tres métodos hiperconjugativo, inductivo, y heteroatómico. Ninguno de los tres conduce a resultados claramente mejores que los otros dos, pues estos dependen más decisivamente de la parametrización que del método.

En el hiperconjugativo⁽⁸⁴⁾ se considera el grupo metilo como una especie de vinilo modificada:

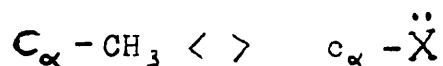


Y corresponde al átomo de carbono del metilo, y tendrá una integral α_Y que podrá ser distinta de la ordinaria del carbono. Z corresponde a un "pseudoátomo" H_3 al que corresponderá una integral α_Z . Se necesitan también los parámetros β_{CY} y β_{YZ} . Streitwieser recomienda tomar⁽⁸⁵⁾

$$\begin{aligned} \alpha_Y &\simeq \alpha \\ \alpha_Z &\simeq \alpha - 0,5\beta \\ \beta_{CY} &\simeq 0,8\beta \\ \beta_{YZ} &\simeq 3\beta \end{aligned} \quad [23]$$

La justificación del método se basa en la formación de orbitales de simetría adaptada con los $1s_H$. Se satisface así el requerimiento de simetría de la separación $\sigma-\pi$, pero en cambio no se satisfacen bien los requerimientos energéticos, ya que la energía de una combinación de orbitales $1s_H$ es muy diferente de la de los orbitales $2p_{\pi}$ del carbono.

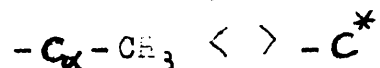
En el método heteroatómico, introducido por Matsen⁽⁸⁶⁾, se sustituye a efectos prácticos el grupo metilo por un heteroátomo \ddot{X} que aporte dos electrones al sistema así:



La justificación es puramente empírica, y se recomienda tomar⁽⁸⁷⁾

$$\begin{aligned} \alpha_X &\simeq \alpha + 2\beta \\ \beta_{CX} &\simeq 0,7\beta \end{aligned} \quad [25]$$

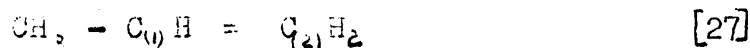
ple, Wehland y Pauling⁽⁸⁷⁾ que supusi ron que la influencia del grupo metilo puede reducirse a una alteración de la integral del átomo al que esté unido, es decir



La justificación se encuentra en suponer que el único efecto del grupo metilo es cambiar los orbitales del átomo de carbono contiguo respecto a los que tendría si estuviera unido a un hidrógeno. Se recomienda poner⁽⁸⁷⁾

$$\alpha_{C^*} = \alpha - 0,5\beta$$

Posteriormente el método inductivo fué perfeccionado por Longuet-Higgins⁽⁸⁸⁾ y después por Julg⁽⁸⁹⁾. En la modificación de Julg se altera, además de la integral α del átomo al que se une el metilo, aquellas integrales β en las que intervenga este átomo. Así en el propeno



se toma

$$\alpha_{(1)} = \alpha + \delta\beta$$

$$\alpha_{(2)} = \alpha \quad [28]$$

$$\beta_{12} = (1 + \lambda)\beta$$

Los parámetros nuevos son aquí δ y λ , y sus valores para el metilo son

$$\begin{aligned} \delta &= -0,1 \\ \lambda &= 0,45\delta \end{aligned} \quad [29]$$

El efecto inductivo (medido por $|\delta|$) es ligeramente mayor para los demás sustituyentes saturados que para el metilo, en el orden

$$|\delta|_{Me} < |\delta|_d < |\delta|_{iPr} < |\delta|_{tBu} \quad [30]$$

pero no hemos encontrado datos numéricos en la bibliografía.

Nosotros emplearemos una modificación del método inductivo, porque es el más sencillo de los tres. Los otros dos métodos aumentan el número de parámetros y el tamaño de los determinantes seculares sin garantizar una mejora de los resultados, por lo que los hemos abandonado.

en la sección 7, creemos que es necesaria para tomar en cuenta más correctamente la diferencia entre los efectos inductivos de los sustituyentes Me, Et, iPr, tBu. Como en el método de Julg sólo se tiene en cuenta la sustitución alterando los parámetros del átomo en α respecto de ella, la sustitución de hidrógenos del grupo metilo por nuevos grupos metilo (para obtener Et, iPr y tBu como sustituyentes) no debería ser estrictamente detectable. Debido a ello nosotros hemos decidido alterar también los parámetros de los átomos en β respecto al sustituyente, relacionando entre sí las variaciones de las distintas integrales, para reducir el número de parámetros.

V.5.-El método SCF de Pariser, Parr y Pople. (PPP)

En este método, elaborado simultáneamente por Pariser y Parr⁽⁹⁰⁾ y por Pople⁽⁹¹⁾ se mantiene el hamiltoniano [5] con sus términos bielectrónicos, y la correspondiente ecuación de Schrödinger se resuelve mediante el método de Roothaan visto en el capítulo III.

La función de ondas para el estado fundamental es un determinante de Slater, construido con los orbitales moleculares, que se expresan mediante combinaciones lineales de orbitales p_{μ} , análogas a las de los métodos tipo Hückel.

Los coeficientes $c_{\mu i}$ se obtienen de las ecuaciones (análogas en todo a las 67 y 68 del capítulo III)

$$\sum c_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad [31]$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c + \sum_{\rho} \sum_{\sigma} P_{\rho\sigma} [(\mu\nu | \rho\sigma) - (\mu\rho | \nu\sigma)] \quad [32]$$

que hay que resolver iterativamente, ya que (capas cerradas):

$$P_{\rho\sigma} = 2 \sum_i c_{\rho i} c_{\sigma i} \quad [33]$$

Aplicando la aproximación ZDO, se tiene:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad \text{si } \mu \neq \nu \quad [34]$$

y

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^c + \sum_{\rho} P_{\rho\rho} \gamma_{\mu\rho} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu}$$

Las integrales $\gamma_{\mu\mu}$ se evalúan mediante la aproximación de Pariser⁽⁹²⁾

$$\gamma_{\mu\mu} = I_{\mu} - A_{\mu} \quad [35]$$

donde I_{μ} y A_{μ} son respectivamente la energía de ionización y la afinidad electrónica del orbital .

Las $\gamma_{\mu\nu}$ son funciones de la distancia $R_{\mu\nu}$, entre los centros de χ_{μ} y χ_{ν} y se evalúan mediante expresiones aproximadas, como la de Ohno-Klopman⁽⁹³⁾⁻⁽⁹⁴⁾

$$\gamma_{\mu\nu} = e^2 \cdot \left[R_{\mu\nu}^2 + \frac{e^2}{4} \left(\frac{1}{\gamma_{\mu\mu}} + \frac{1}{\gamma_{\nu\nu}} \right) \right]^{-1/2} \quad [36]$$

Los elementos diagonales $H_{\mu\mu}^c$ se obtienen mediante la aproximación de Goeppert-Mayer y Sklar⁽⁹⁵⁾

$$H_{\mu\mu} = -I_{\mu} - \sum_{\nu \neq \mu} Z_{\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad [37]$$

siendo Z_{ν} el número de electrones aportados a la estructura p_i por el átomo correspondiente a χ_{ν} . Por último, los elementos no diagonales $H_{\mu\nu}^c$ se tratan como parámetros empíricos, que se obtienen ajustando los resultados del método a un conjunto de moléculas de prueba. La dependencia de $H_{\mu\nu}^c$ de $R_{\mu\nu}$ puede tomarse en cuenta mediante la aproximación de Kon⁽⁹⁶⁾

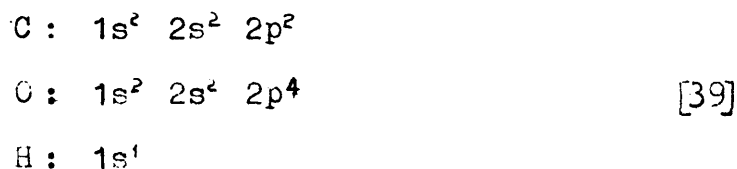
$$H_{\mu\nu}^c = \beta_{\mu\nu}^0 \left(\frac{R_{\mu\nu}^0}{R_{\mu\nu}} \right)^n \quad [38]$$

en que $R_{\mu\nu}^0$ es una distancia $R_{\mu\nu}$ en la que $H_{\mu\nu}^c = \beta_{\mu\nu}^0$, y n un parámetro empírico.

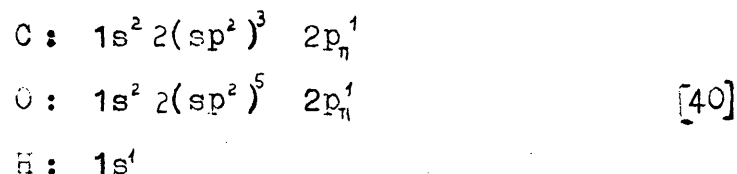
Es bien conocido que el método PPF no mejora apreciablemente los momentos dipolares calculados mediante un método de Hückel correctamente parametrizado, por lo que no lo hemos empleado en nuestros cálculos^(*). La ventaja fundamental del método PPF sobre el Hückel es que su aplicación a la determinación de espectros electrónicos (que puede hacerse mediante la adición de alguna hipótesis a las hechas hasta aquí) da buenos resultados mientras que la aplicación del método de Hückel es muy aleatoria.

(*) Incluimos esta reseña del método PPF debido a que más adelante haremos comparaciones con cálculos ajenos efectuados con él.

Las configuraciones de los átomos que componen la molécula son:



a los que se puede asignar las configuraciones híbridadas para la formación de la molécula:



(es decir el oxígeno posee dos pares de electrones sin compartir, en híbridos sp^2). Podremos por tanto formar una estructura pi, con dos electrones, sobre el enlace CO, de forma que los orbitales moleculares se escribirán

$$\phi = c_o \chi_o + c_c \chi_c \quad [41]$$

y el determinante secular del Hückel será sencillamente

$$\begin{vmatrix} h_{11} - e & h_{12} \\ h_{12} & h_{22} - e \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha_o - e & \beta_{co} \\ \beta_{co} & \alpha_c - e \end{vmatrix} \quad [42]$$

que empleando los parámetros [21] de Bonnet y Cocordano, y sustituyendo $\frac{\alpha_c - e}{\beta_{co}} = x$ y $\frac{\alpha_o - \alpha_c}{\beta_{co}} = y$ se transforma en

$$\begin{vmatrix} (x+y)\beta_{co} & \beta_{co} \\ \beta_{co} & x \end{vmatrix} = \beta_{co}^2 \begin{vmatrix} 0,45+x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} \quad [43]$$

Igualando a cero el determinante secular obtenemos dos valores de x . El orbital de energía más baja (único ocupado) corresponde a $x = -1,25$, o bien

$$e = \alpha_c + 1,25\beta_{co} \quad [44]$$

Sustituyendo en las ecuaciones seculares

$$\begin{pmatrix} y & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_o \\ c_c \end{pmatrix} = x \begin{pmatrix} c_o \\ c_c \end{pmatrix} \quad [45]$$

y aplicando la condición de normalización

$$c_o^2 + c_c^2 = 1 \quad [46]$$

$$c_o^2 = \frac{x^2}{x+1} = 0,61 \quad [47]$$

y la carga neta (π) sobre el átomo de oxígeno

$$Q_o = 2 c_o^2 - 1 = 0,22 \quad [48]$$

con la que se calcula el momento dipolar μ :

$$\mu_n = 4,8 \cdot R_{co} \cdot Q_o = 4,8 R_{co} \frac{x^2 - 1}{x + 1} = 1,27 \text{ Debyes} \quad [49]$$

(La constante 4,8 corresponde a expresar R_{co} en Amstrongs y μ en Debyes, $R_{co} \approx 1,21 \text{ \AA}$)

Para emplear el método de Hückel en el cálculo de $\frac{\partial \mu}{\partial R}$ es necesario conocer la variación de α_o , α_c y β_{co} con R_{co} . Es usual suponer α_o y α_c constantes y considerar que la influencia dominante de R_{co} es sobre β_{co} . Suponiendo válida una fórmula como la [38] de Kon: (empleada en el método PPP)

$$\beta_{co}(R) = \beta_{co}^o \left(\frac{R_{co}^o}{R_{co}} \right)^n \quad [50]$$

se obtendrán buenos resultados.

Llamando $\gamma(R)$ al cociente

$$\gamma(R) = \left(\frac{R_{co}^o}{R_{co}} \right)^n = \frac{\beta_{co}^o}{\beta_{co}} \quad [51]$$

el determinante secular [43] resultaría, para una distancia CO arbitraria

$$\begin{vmatrix} x + y & \gamma(R) \\ \gamma(R) & x \end{vmatrix} \quad [52]$$

de donde se deduce sin dificultad

$$\mu_n(R) = 4,8 R \frac{x^2 - \gamma^2}{x^2 + \gamma^2}$$

expresión que permitiría calcular $\frac{\partial \mu}{\partial R}$ si conociéramos el exponente n de [50].

V.7.-Aldehídos y cetonas alifáticos

En ellos, uno o los dos átomos de hidrógeno del H_2CO están sustituidos por radicales alquílicos, lo que tendremos en cuenta poniendo:

$$\alpha_o(i) = \alpha_o + \delta_o(i) \cdot \beta_{co}^o$$

$$\beta_{c_0}^{(i)} = \beta_{c_0} (1 + \delta_{c_0}^{(i)}) = \beta_{c_0} (1 + \delta_{c_0}) \cdot \gamma(R_{c_0})$$

donde α_0 , α_c y β_{c_0} son los valores en el H_2CO , que se toma como referencia, y $\delta^{(i)}$ son correcciones adecuadas para el compuesto i -ésimo.

Difiere esta forma de operar de la adoptada por Julg⁽⁸⁹⁾ en la inclusión de una corrección sobre α_0 , con la que se obtiene mayor generalidad sin complicar, como luego se verá, el cálculo. Como hipótesis adicional (análoga a otra de Julg) supondremos que existen tres constantes k_0 , k_c y k_{c_0} , comunes para todos los compuestos que se estudian, tales que

$$\begin{aligned}\delta_0^{(i)} &= k_0 \xi_i \\ \delta_c^{(i)} &= k_c \xi_i \\ \delta_{c_0}^{(i)} &= k_{c_0} \xi_i\end{aligned} \quad [55]$$

donde ξ_i es un parámetro característico de cada molécula. Con esto el determinante secular será:

$$\begin{vmatrix} \alpha_0 + k_0 \xi_i & \beta_{c_0}^{(i)} - e & \beta_{c_0}^{(i)} (1 + k_{c_0} \xi_i) \cdot \gamma(R) \\ \beta_{c_0}^{(i)} (1 + k_{c_0} \xi_i) \cdot \gamma(R) & \alpha_c + k_c \xi_i & \beta_{c_0}^{(i)} - e \end{vmatrix} \quad [56]$$

Haciendo $\frac{\alpha_c - e}{\beta_{c_0}^{(i)}} = p$ y sustituyendo como en [43] se obtiene

$$\begin{vmatrix} 0,45 + k_0 \xi_i + p & (1 + k_{c_0} \xi_i) \cdot \gamma(R) \\ (1 + k_{c_0} \xi_i) \gamma(R) & k_c \xi_i + p \end{vmatrix} \quad [57]$$

Si para cada molécula se hace

$$x = \frac{k_c \xi_i + p}{1 + k_{c_0} \xi_i} \quad [58]$$

$$y = \frac{0,45 + (k_0 - k_{c_0}) \xi_i}{1 + k_{c_0} \xi_i} \quad [59]$$

resulta

$$\beta_{c_0}^{(i)} (1 + k_{c_0} \xi_i)^2 \begin{vmatrix} x + y & \gamma(R) \\ \gamma(R) & x \end{vmatrix} \quad [60]$$

que igualado a cero conduce a

$$x^2 + yx - \gamma^2 = 0 \quad [61]$$

$$x = -\frac{y}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{y}{2}\right)^2 + \gamma^2} \quad [62]$$

De las correspondientes ecuaciones seculares se obtiene

$$c_0^2 = \frac{x^2}{x^2 + \gamma^2} \quad [63]$$

y con ello

$$\mu_{\pi} = 4,8 R \frac{x^2 - y^2}{x^2 + y^2} \quad [64]$$

Si conociesemos los valores de k_o , k_c y k_{co} y el de ξ_i para cada compuesto obtendríamos "y" por sustitución [59], "x" en [62] y μ_{π} en [64]. Viceversa, si conocieramos μ_{π} en cada compuesto podríamos despejar el valor del parámetro x:

$$x = \pm \sqrt{\frac{4,8 R + \mu_{\pi}}{4,8 R - \mu_{\pi}}} \quad [65]$$

Tomando un valor medio de R de 1,22 Å y el signo negativo para la raíz (por analogía con la sección 6 en que $x = -1,25$), es

$$x = - \sqrt{\frac{5,85 + \mu_{\pi}}{5,85 - \mu_{\pi}}} \quad [66]$$

Admitiendo que se puede poner

$$\mu_{TOTAL} = \mu_c + \mu_{\pi} \quad [67]$$

y teniendo en cuenta que el momento dipolar experimental del formaldehído es de 2,34 D, y que su parte pi vale $\mu_{\pi} = 1,25$ D se encuentra, para la componente sigma

$$\mu_c = 2,34 - 1,25 = 1,07 \text{ D} \quad [68]$$

lo que coincide muy bien con el calculado sumando momentos de enlace ()

$$\mu_c(C^+O^-) = 1,5 \text{ D} \quad [69]$$

$$\mu_c(C^+H^-) = 0,4 \text{ D} \quad [70]$$

que conduce a $\mu_c = 1,1 \text{ D}$.

Admitiendo estos valores y suponiendo que los ángulos de enlace son aproximadamente de 120° y $109,5^\circ$ según la hibridación, para todas las cetonas y aldehídos alifáticos será

$$\mu_{\pi} \approx \mu - 1,1 \quad [71]$$

Desgraciadamente, para las cetonas y aldehídos sólo se encuentran con suficiente precisión los momentos dipolares del formaldehído (2,34 D), acetaldehído (2,69 D) y acetona (2,89 D).

MOLECULA	μ_{exp}	μ_{π}	x
H ₂ CO	2,34	1,24	-1,24
Me CHO	2,69	1,59	-1,32
Me CO Me	2,89	1,75	-1,37

$$x(\text{H}_2\text{CO}) = 1,24 \quad , \quad x(\text{Me CHO}) = -1,32 \quad \text{y} \quad x(\text{Me CO Me}) = -1,37$$

Estos tres valores ya nos permiten repetir el cálculo de la intensidad infrarroja de ν_{CO} que efectuaron Besnainou, Prat y Bratoz⁽⁹⁹⁾ mediante el método de Pariser y Parr.

V.8.- Cálculo de la intensidad en infrarrojo A_{CO}

Admitiendo, como Besnainou, etc⁽⁹⁹⁾, que

$$A_{\text{CO}} = \text{cte} \left| \left(\frac{\partial \mu}{\partial R_{\text{CO}}} \right)_{R_{\text{CO}}^0} \right|^2 \quad [72]$$

donde R es la distancia CO de equilibrio, se puede escribir

$$\frac{A}{A_{\text{referencia}}} = \frac{\left| \frac{\partial \mu}{\partial R_{\text{CO}}} \right|^2}{\left| \frac{\partial \mu}{\partial R_{\text{CO}}} \right|_{\text{referencia}}^2} \quad [73]$$

en que se sobreentiende que las derivadas se toman en $R_{\text{CO}} = R_{\text{CO}}^0$.

La forma [73] tiene la ventaja de eliminar problemas de unidades y, dentro de las aproximaciones vistas en el capítulo II, también permite comparar intensidades medidas en disolución. De momento tomaremos como referencia la acetona, por ser la que tomaron Besnainou etc.

Si $\mu = \mu_{\sigma} + \mu_{\pi}$ será

$$\mu' = \mu'_{\sigma} + \mu'_{\pi} \quad [74]$$

donde las "primas" indican derivación respecto a R_{CO} . Para calcular μ'_{π} podemos volver a la ecuación [64]

$$\mu_{\pi} = 4,8 R_{\text{CO}} \frac{x^2}{x^2 + y^2} \quad [75]$$

y γ que son a su vez funciones de R_{co} . Derivando y agrupando:

$$\mu'_\eta = 4,8 \left[\frac{x^2 - \gamma^2}{x^2 + \gamma^2} + R_{co} \frac{4 x (\gamma x' - x \gamma')}{(x^2 + \gamma^2)^2} \right] \quad [76]$$

Como γ es función exclusivamente de R_{co} , puede derivarse directamente:

$$\gamma = \left(\frac{R^0}{R} \right)^n \quad [77]$$

$$\gamma' = - \frac{n \gamma}{R} \quad [78]$$

y como x ha de satisfacer la ecuación [61]

$$x^2 + y x - \gamma^2 = 0$$

e "y" no depende de R , será

$$2 x x' + y x' - 2 \gamma \gamma' = 0 \quad [79]$$

$$x' = \frac{2 \gamma}{2 x + y} \gamma' \quad [80]$$

Sustituyendo [78] y [81] en [76]:

$$\mu'_\eta = 4,8 \left[\frac{x^2 - \gamma^2}{x^2 + \gamma^2} - \frac{4 n \gamma^2 x (2 \gamma^2 - 2 x^2 - x y)}{(2 x + y) (x^2 + \gamma^2)^2} \right] \quad [81]$$

Como estamos interesados en el valor de la derivada para $R = R_{co}^0$, en donde $\gamma = 1$ será

$$x^2 + y x - 1 = 0 \quad [82]$$

$$\left(\frac{\partial \mu_\eta}{\partial R_{co}} \right)_{R_{co}^0} = 4,8 \left[\frac{x^2 - 1}{x^2 + 1} - n \left(\frac{4 x^2 (1 - x^2)}{(x^2 + 1)^2} \right) \right] \quad [83]$$

con el valor de x correspondiente a la distancia CO de equilibrio. Esta fórmula es ya suficiente para obtener μ'_η a partir del momento dipolar de la molécula, que permite calcular x . Es conveniente efectuar en [83] el cambio de variable

$$u = \frac{1}{x^2 + 1} \quad [84]$$

con lo que

$$\left(\frac{\partial \mu_\eta}{\partial R} \right)_{R_{co}^0} = 4,8 [1 - 2u + n(4u - 12u^2 + 8u^3)] \quad [85]$$

que es más fácil de aplicar.

Para el exponente n tomaremos el valor $n=6$ obtenido por Kon⁽⁹⁷⁾ para los cálculos tipo PPP, a partir de los espectros electrónicos.

ma dirección será

$$\left| \frac{\partial \mu}{\partial R_{co}} \right| \approx \left| \frac{\partial \mu_{\sigma}}{\partial R_{co}} \right| + \left| \frac{\partial \mu_{\pi}}{\partial R_{co}} \right| \quad [86]$$

Besnainou etc. supusieron que la derivada $\left| \frac{\partial \mu_{\sigma}}{\partial R_{co}} \right|$ sería igual para todos los compuestos estudiados y la determinaron como parámetro empírico ajustando la intensidad en la acetona. Obtuvieron los resultados de la tercera columna de la tabla 4. Operando analogamente nosotros obtuvimos los resultados de la columna cuarta. La pequeña mejora obtenida por el método de Hückel podría ser debida a su parametrización con los momentos dipolares, pues el PPP estaba parametrizado a partir de potenciales de ionización.

V.9.-Crítica de la suposición $\mu'_{\sigma} = \text{cte. Resultados.}$

A pesar de los resultados aparentemente buenos de la sección anterior, esta forma de obtener la derivada del momento dipolar no es, en nuestra opinión, conveniente. En el método de Hückel se obtienen para la derivada $\frac{\partial \mu_{\pi}}{\partial R_{co}}$ los valores 6,85 (H_2CO), 8,53 ($MeCHO$) y 9,43 ($MeCOMe$) en D/Å, con lo que el parámetro μ'_{σ} , obtenido por la condición de reproducir las intensidades es

$$\mu'_{\sigma} = -2,29 \text{ D/Å}$$

no sólo es pequeño, sino además negativo. En el método PPP se obtienen valores del mismo orden, que pueden reproducirse en el Hückel tomando $n < 6$.

Examinando la tabla 2 obtenida para el formaldehído con los datos CNDO/2 del próximo capítulo, puede comprobarse que está en completo desacuerdo con los resultados antedichos para μ'_{π} . Admitiendo que los resultados CNDO/2 sean suficientemente aproximados, cosa que se confirmará en el próximo capítulo, resulta que el valor calculado para μ'_{π} es proporcional a μ'_{TOTAL} .

$$\frac{A}{A_{ref}} \approx \frac{\left| \frac{\partial \mu_{\pi}}{\partial R_{co}} \right|}{\left| \frac{\partial \mu_{\pi}}{\partial R_{co}} \right|^2}$$

lo que conduce a los resultados de la penúltima columna de la tabla V.2, que como se ve, mejoran los anteriores. Incluimos finalmente la última columna de la tabla con los resultados CNDO/2 tomados del próximo capítulo.

TABLA V.2 : Comparación de resultados CNDO/2 en H_2CO

$R_{co}(\text{\AA})$	μ_{TOTAL}	μ_{π}	$\mu_{\sigma} = \mu_{TOT} - \mu_{\pi}$	μ_{sp}	
1,278	2,154	1,019	1,135	0,564	(D)
1,138	1,560	0,926	0,634	0,096	(D)
diferencias	0,594	0,093	0,501	0,068	(D)
$\frac{\partial \mu_i}{\partial R_{co}} \approx \frac{\Delta \mu_i}{\Delta R_{co}}$	+4,24	+0,66	+3,58	+0,49	(D/\AA)

TABLA V.3: Comparación entre las derivadas μ'_{π} y μ'_{TOTAL}

MOLECULA	μ'_{π} calc. n=6	μ'_{TOTAL} CNDO/2	$\mu'_{\pi} / \mu'_{TOTAL}$
H_2CO	6,65	4,24	0,620
CH_3CHO	8,53	5,01	0,587
CH_3COCH_3	9,43	5,61	0,595

TABLA V.4: Comparación general de resultados.

MOLECULA	$\frac{A}{A_{H_2CO}}$ (exp.)	FPP $\mu'_{\sigma} = cte.$	Hückel $\mu'_{\sigma} = cte.$	Hückel $\mu'_{\pi} = cte. \mu'_{\pi\pi}$	CNDO/2
H_2CO	0,48 ⁽¹⁾	0,39	0,41	0,53	0,57
CH_3CHO	0,72 ⁽²⁾ , 0,80 ⁽⁴⁾	0,66	0,77	0,82	0,80
CH_3COCH_3	1,00 ⁽³⁾	1,00	1,00	1,00	1,00

(1)-(4): datos exp. tomados de las referencias⁽¹⁰⁰⁾, (101), (23) y (24) respectivamente.

OBTENCION DE LAS INTENSIDADES

A PARTIR DE METODOS A.V.E.

En este capítulo se trata la vibración de tensión CO suponiéndola localizada. Se estudian las implicaciones de ésta suposición y se calculan las intensidades mediante los métodos CNDO e INDO. Se discuten las limitaciones de suponer localizada la vibración desde el punto de vista de los resultados obtenidos. También se estudian los resultados del método CNDO aplicado a otras magnitudes relacionadas con la intensidad, tales como las longitudes de enlace y constantes de fuerza.

VI.1.-Estudio aproximado de la vibración de tensión CO

La evaluación teórica rigurosa de la intensidad de una banda de absorción infrarroja habría que hacerla mediante la expresión [I.48]

$$A_{\lambda} = \frac{\pi N}{3000c} \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_{\lambda}} \right|^2 \quad [1]$$

En el caso de tratar con intensidades en disolución se vió en II.10 que $A_{dis}/A_{gas} = \text{constante}$, con lo que para medidas en disolución puede escribirse

$$A_{\lambda} \approx c_d \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_{\lambda}} \right|^2 \quad [2]$$

donde c_d es una constante característica del disolvente.

El cálculo de A_{co} en una serie de compuestos carbonílicos exigiría por tanto la determinación de las coordenadas normales de todos ellos.

Si se quiere hacer un estudio general en el que intervengan moléculas de cierto tamaño es conveniente tratar de evitar el empleo de coordenadas normales, debido a que no son fáciles de calcular ni de manejar. En el caso de la vibración de tensión CO es conveniente (49)

$$Q_{co} \approx \Delta R_{co} \quad [3]$$

lo que evita el cálculo de coordenadas normales y resulta una

calizada. En el trabajo citado⁽⁹⁹⁾ se relacionan las intensidades A_{co} con las derivadas $\frac{\partial \vec{p}}{\partial R_{co}}$ mediante la fórmula

$$A_{co} = cte \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial R_{co}} \right|^2 \quad [4]$$

que se considera consecuencia directa de la aproximación [3]. Nosotros hemos llegado a la conclusión de que la fórmula [4] debe usarse con precaución, ya que puede no ser válida en todos los casos.

VI.2.-Modelo diatómico

La ventaja de que la vibración de tensión CO sea muy localizada está en que hace posible estudiarla como si fuera la de una molécula diatómica adecuada.

Si se efectúa el análisis de coordenadas normales en el caso de una molécula diatómica, se llega sin dificultad a que el número de ondas y la intensidad de la única banda de absorción vienen dados por las expresiones:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [5]$$

$$A = \frac{\pi N}{3000 c} \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial R} \right|^2 \frac{1}{\mu} \quad [6]$$

donde k es la constante de fuerza, \vec{p} el momento dipolar y μ la masa reducida

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad [7]$$

La intensidad en disolución vendría dada por

$$A = c_d \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial R} \right|^2 \frac{1}{\mu} \quad [8]$$

donde la masa reducida μ es característica de la molécula disuelta y solo podrá englobarse en la constante c_d cuando sea la misma para todos los compuestos que se estudien.

Para calcular A_{co} mediante un modelo no basta entonces calcular $\left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial R} \right|^2$ y aplicar la fórmula [4], sino que puede ser necesario

la [8] .

En las moléculas realmente diatómicas la masa μ está bien definida por la fórmula [7] pero en nuestro caso no. Una de las masas del equivalente diatómico de una molécula R_1R_2CO sería la del oxígeno, pero la otra podría ser la del carbono, la total del fragmento $[R_1R_2C]$, o un valor intermedio. El que sea conveniente uno u otro valor depende fundamentalmente del significado de la localización de la vibración ν_{CO} .

VI.3.-Vibraciones localizadas.

Al considerar la vibración ν_{CO} localizada sobre el enlace CO la molécula R_1R_2CO puede sustituirse por una diatómica según dos aproximaciones límites:

a) Sólo se mueven los dos átomos del enlace CO, permaneciendo fijos todos los demás átomos. Entonces la masa reducida sería constante para todas las cetonas:

$$\mu = \frac{m_O \cdot m_C}{m_O + m_C} = \text{constante} \quad [9]$$

y en el caso de que la constante de fuerza k_{CO} sea igual para todas las moléculas también sería

$$\nu_{CO} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_{CO}}{\mu}} = \text{constante} \quad [10]$$

b) La localización implica que sólo se altere la longitud del enlace CO, permaneciendo fijas todas las demás longitudes de enlace. Entonces cada molécula R_1R_2CO se podría estudiar como si fuera una estructura rígida $[R_1R_2C]$ unida a un átomo de oxígeno por el enlace CO. La masa reducida variaría de unos compuestos a otros y vendría dada por

$$\mu = \frac{m_O \cdot m_{CR_1R_2}}{m_O + m_{CR_1R_2}} \quad [11]$$

Ambas aproximaciones permiten estudiar globalmente la intensidad de las cetonas y aldehídos en forma cómoda, pero la forma de emplearlas no es idéntica. Si se emplea la aproximación a)

cual al mover simultáneamente los átomos de los enlaces co. Si se emplea la aproximación b) bastaría determinar la variación del momento al mover solamente el átomo de oxígeno.

Para decidir cual de ambas aproximaciones es mejor estudiaremos el significado y consecuencias de la localización en un modelo simplificado

Considere el movimiento sobre el eje OX de tres masas m_1 , m_2 y m_3 unidas por dos enlaces 1-2 y 2-3 de constantes de fuerza k y k' . Sean x_1 , x_2 y x_3 las coordenadas cartesianas de desplazamiento, $x_i = X_i - X_i^0$.

El potencial de vibración sería

$$2V = k(x_2 - x_1)^2 + k'(x_3 - x_2)^2 \quad [12]$$

y su representación matricial

$$\tilde{x} F_x x = (x_1 \ x_2 \ x_3) \begin{pmatrix} k & -k & 0 \\ -k & k+k' & -k' \\ 0 & -k' & k' \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad [13]$$

Las coordenadas normales, Q , se relacionan con las cartesianas de desplazamiento, x , por la expresión

$$x = M^{-1/2} N Q \quad (I.32)$$

donde N se define por las condiciones

$$F_\eta N = \Lambda N \\ F_\eta = M^{-1/2} F_x M^{-1/2}$$

en que Λ es una matriz diagonal cuyos elementos λ_i son proporcionales a las frecuencias propias de vibración, y los elementos de la matriz F_η pueden obtenerse por la fórmula

$$(F_\eta)_{ij} = \frac{(F_x)_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (I.27)$$

Aplicando esta expresión a nuestro caso obtenemos

$$F_\eta = \begin{pmatrix} \frac{k}{m_1} & -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & 0 \\ -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k+k'}{m_2} & -\frac{k'}{\sqrt{m_2 m_3}} \\ 0 & -\frac{k'}{\sqrt{m_2 m_3}} & \frac{k'}{m_3} \end{pmatrix} \quad [14]$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{k}{m_1} - \lambda_i\right) n_{1i} - \sqrt{\frac{k}{m_1 m_2}} n_{2i} &= 0 \\ -\sqrt{\frac{k}{m_1 m_2}} n_{1i} + \left(\frac{k+k'}{m_2} - \lambda_i\right) n_{2i} - \sqrt{\frac{k'}{m_2 m_3}} n_{3i} &= 0 \\ -\sqrt{\frac{k'}{m_2 m_3}} n_{2i} + \left(\frac{k'}{m_3} - \lambda_i\right) n_{3i} &= 0 \end{aligned} \quad [15]$$

que dependen del parámetro λ_i . Para que los sistemas de ecuaciones posean solución no trivial los valores del parámetro han de ser alguna de las raíces de la ecuación secular del determinante del sistema, que resulta ser

$$\lambda^3 - \left(\frac{k}{m_1} + \frac{k}{m_2} + \frac{k'}{m_2} + \frac{k'}{m_3}\right) \lambda^2 + \left(\frac{kk'}{m_1 m_2} + \frac{kk'}{m_1 m_3} + \frac{kk'}{m_2 m_3}\right) \lambda = 0 \quad [16]$$

Si λ_i satisface a esta ecuación secular se puede prescindir de una de las ecuaciones obteniendo los resultados en función de n_{2i} . En este caso

$$n_{1i} = \sqrt{\frac{k}{m_1 m_2}} \left(\frac{k}{m_1} - \lambda_i\right)^{-1} n_{2i} \quad [17]$$

$$n_{3i} = \sqrt{\frac{k}{m_2 m_3}} \left(\frac{k'}{m_3} - \lambda_i\right)^{-1} n_{2i} \quad [18]$$

La independencia de los sustituyentes, de la frecuencia ν_0 , indica que no difiere mucho de la que tendría el enlace CO aislado (¡pero con igual constante de fuerza!), el cual sí sería una molécula diatómica verdadera. En ella F_7 sería

$$F_7 = \begin{pmatrix} \frac{k}{m_1} & -\sqrt{\frac{k}{m_1 m_2}} \\ \sqrt{\frac{k}{m_1 m_2}} & \frac{k}{m_2} \end{pmatrix} \quad [19]$$

y se obtienen dos sistemas de dos ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{k}{m_1} - \lambda\right) n_{1i} - \sqrt{\frac{k}{m_1 m_2}} n_{2i} &= 0 \\ -\sqrt{\frac{k}{m_1 m_2}} n_{1i} + \left(\frac{k}{m_2} - \lambda\right) n_{2i} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad [20]$$

con la ecuación secular de su determinante igual a

$$\lambda^2 - \left(\frac{k}{m_1} + \frac{k}{m_2}\right) \lambda = 0 \quad [21]$$

El movimiento en la única vibración de frecuencia no nula queda determinado por la relación

$$n_1 = \sqrt{\frac{k}{m_1 m_2}} \left(\frac{k}{m_1} - \lambda\right)^{-1} n_2 \quad [22]$$

λ , que aquí está determinado por la ecuación secular [21], y en [17] por la ecuación secular [22]. En las cetonas y aldehídos sabemos, por la constancia de la frecuencia de ν_{CO} , que uno de los valores de λ en las ecs. [15] (el correspondiente a ν_{CO}) es muy próximo al valor de λ en la ecuación [22] correspondiente a la molécula diatómica. Poniendo $\lambda \simeq \lambda_{CO}$ y despejando en [22] es

$$\left(\frac{k}{m_1} - \lambda_{CO} \right)^{-1} \simeq \frac{\sqrt{m_1 m_2}}{k} \frac{n_1}{n_2} \quad [23]$$

Suponiendo ahora que los átomos 1 y 2 del sistema triatómico formen un enlace CO y sustituyendo λ por su valor λ_{CO} implícito en [23]

$$n_{1i} = \frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} \left(\frac{k}{m_1} - \lambda_i \right)^{-1} n_{2i} \quad [17 \text{ bis}]$$

$$\left(\frac{k_{CO}}{m_O} - \lambda_{CO} \right)^{-1} = \frac{\sqrt{m_O m_C}}{k_{CO}} \frac{n_O}{n_C} \quad [23 \text{ bis}]$$

poniendo $m_1 = m_O$, $m_2 = m_C$ y $k = k_{CO}$ resulta

$$n_{1i} \propto \frac{n_O}{n_C} n_{2i}$$

y como n_{2i} es arbitrario.

$$n_{1i} = n_O (\text{del sistema triatómico}) \simeq n_O (\text{del sistema diatómico}) \quad [25]$$

La interpretación de este resultado es que, con tal que la vibración ν_{CO} sea suficientemente próxima al valor constante

$$\nu_{CO} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_{CO}}{m_O} + \frac{k_{CO}}{m_C}}$$

el movimiento de los átomos de carbono y oxígeno en el enlace CO de una molécula $R_1 R_2 CO$ es, prácticamente, el que tendría una molécula diatómica ordinaria formada por los átomos de carbono y oxígeno solos. Estamos por tanto en la hipótesis a) de las dos expuestas al principio, ya que como el centro de gravedad de la molécula ha de ser independiente de la vibración, el resto de los átomos de la molécula $R_1 R_2 CO$ podrán considerarse fijos.

VI.4.-Determinación de las intensidades

Según la discusión del apartado anterior si ν_{CO} es una vibración localizada, podemos estudiarla mediante un modelo en que

lo y será

$$A_{co} \simeq \text{cte} \quad \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial R} \right|^2 \quad [26]$$

$$V_{co} \simeq \text{cte}$$

Para calcular $\left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial R_{co}} \right|$ basta determinar el momento dipolar \vec{p} para dos valores de R_{co} próximos a la distancia de equilibrio y poner

$$\frac{\partial \vec{p}}{\partial R_{co}} \simeq \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta R_{co}}$$

ya que en la deducción de la fórmula [26] se supuso que el momento dipolar era función lineal de las coordenadas normales.

Las posiciones de los átomos del grupo carbonilo en su vibración no son independientes, pues se ha de conservar la posición del centro de gravedad, por lo que

$$x_c = - \frac{m_o}{m_c} x_o \quad [27]$$

donde x_c y x_o son las coordenadas de desplazamiento de los átomos del grupo carbonilo, tomando la recta C-O como eje OX.

Mediante los métodos CNDO e INDO hemos determinado el momento dipolar en los catorce compuestos estudiados, primero a la distancia CO de equilibrio, después desplazando el átomo de oxígeno en x y el átomo de carbono en $x_c = -\frac{m_o}{m_c} x_o$ (en sentido opuesto uno de otro).

La amplitud del punto de retorno clásico para la vibración de una molécula diatómica viene dada por la ecuación

$$(\Delta R)_{\max.} = \sqrt{\frac{h c \omega}{k}} = \frac{5,81}{\sqrt{\mu \omega}} \quad [28]$$

en Å si μ se pone en U.E.A. y ω en cm^{-1} . Para el CO de las cetonas $\mu \simeq 6,86$ y $\omega \simeq 1720 \text{ cm}^{-1}$ de forma que $(\Delta R_{co}) \simeq 0,05 \text{ Å}$. Este resultado nos indica que para reproducir correctamente la situación real es conveniente que la suma de los desplazamientos del carbono y del oxígeno sea del orden de $0,05 \text{ Å}$. Se ha tomado $\Delta R_{co} = 0,07 \text{ Å}$, para que sea $|x_o| = 0,03 \text{ Å}$ y $|x_c| = 0,04 \text{ Å}$.

Aunque para determinar la intensidad sólo necesitamos el valor del momento dipolar en dos distancias R_{co} , hemos calculado

las variaciones de la constante de fuerza k_{co} y comprobar de paso la linealidad de la relación entre \vec{p} y \vec{R}_{co} . Primero se calculó en la distancia R_0 de equilibrio y después incrementándola en $0,07 \text{ \AA}$ y en $-0,07 \text{ \AA}$. Las posiciones de los demás átomos de cada molécula se discuten en el próximo apartado, y los resultados se dan en la tabla VI. 2.

VI.5.-Elección de las geometrías moleculares

Para determinar la variación de una propiedad molecular al alterar la distancia C-O es necesario decidir cuales son las posiciones en que se fijan los demás átomos. Podría optarse por las posiciones que corresponden a un mínimo de la energía total cada sistema. Si el método que empleamos para calcular esta energía fuera exact, estas posiciones coincidirían con las posiciones experimentales. Debido a que los métodos como el CNDO son sólo aproximados aparecen discrepancias. Por ejemplo, en el formaldehído se obtiene

$$\begin{array}{ll} R_{CH} = 1,12 \text{ \AA} & R_{CO} = 1,25 \text{ \AA} \\ \theta_{HCH} = 115,0^\circ & \theta_{HCO} = 122,5^\circ \end{array}$$

para la energía mínima con la versión del CNDO que nosotros manejamos mientras que los valores experimentales de estos parámetros son ⁽¹⁰³⁾

$$\begin{array}{ll} R_{CH} = 1,116 \text{ \AA} & R_{CO} = 1,208 \text{ \AA} \\ \theta_{HCH} = 116,5^\circ & \theta_{HCO} = 121,7^\circ \end{array}$$

Hay razones a favor y en contra de emplear unos u otros datos en nuestros cálculos. Por una parte sólo se conocen experimentalmente las geometrías de las moléculas de pequeño tamaño (de las que estudiamos sólo hemos encontrado las geometrías por microondas del formaldehído, el acetaldehído y la acetona). En moléculas mayores hay que admitir una geometría aproximada en la que no puede tenerse en cuenta la posibilidad de anomalías. El cálculo con

la geometría del mínimo de energía calculada tiene en cambio el inconveniente de requerir una gran cantidad de tiempo de computación para obtenerla, sobre todo en moléculas grandes. Dadas nuestras posibilidades de cálculo, esta forma de operar sólo sería aconsejable en caso de conducir a resultados mucho mejores que la primera.

Por otra parte cabe preguntarse a cual de las dos formas de calcular se adapta mejor la parametrización standard del CNDO. Esta parametrización se ha hecho en parte por comparación con los resultados ab-initio en unas cuantas moléculas de calibrado y se ha demostrado⁽¹⁰⁴⁾ que para los métodos Hartree-Fock el cálculo en la geometría experimental en vez de en la de energía mínima conduce a mejores resultados (debido a la compensación parcial de algunos efectos de correlación).

Considerando las razones a favor y en contra que hemos expuesto, hemos decidido operar en la geometría experimental, que determinamos aproximadamente a partir de los siguientes datos obtenidos por espectroscopía de microondas:

acetaldéhid⁽¹⁰⁵⁾

CH (CH ₃):	1,086 ± 0,005	CC:	1,501 ± 0,005
CH:	1,114 ± 0,015	CC:	1,216 ± 0,002
HCH:	118° 16' ± 15'	CCO:	123° 55' ± 6'
CCH (CHO): 117° 29' ± 45'			

acetona⁽¹⁰⁶⁾

CH:	1,085 ± 0,007	CC:	1,507 ± 0,003
CO:	1,222 ± 0,003	CCC:	117° 12' ± 20'
HCH:	108° 46' ± 30'	2θ =	110° 7'

El significado del ángulo 2θ es que el eje de los grupos metilo no esté alineado con el eje C-C correspondiente, sino que forma un ángulo de 1° 21'.

CH (CH ₃) :	1,091 ± 0,010	CH :	1,096 ± 0,002
CC :	1,526 ± 0,002	CCC :	112,4° ± 0,2°
HCH (CH ₃) :	107,7° ± 1°	HCH :	106,1° ± 0,2°

VI.6.-Elección de las distancias y ángulos de enlace

Fundamentalmente hemos hecho una hipótesis sobre la distancia de enlace y dos sobre los ángulos de enlace. Estas son:

- La longitud de un enlace dado sólo se ve afectada por los átomos contiguos al que hace de vértice
- Los ángulos de enlace sólo se ven afectados por los átomos contiguos a él
- En particular los ángulos CCH dependen de la hibridación del carbono que hace de vértice y de si es **primario**, **secundario**, o **terciario**. La variación del ángulo CCH al pasar el carbono vértice de primario a secundario es igual a la variación al pasar de secundario a terciario.

A partir de los datos del apartado anterior se deduce

$$\theta_{CCH} (C-CH_3) = \arccos \left(-\sqrt{\frac{1+2\cos\theta_{HCH}}{3}} \right) = 111,2^\circ$$

$$\theta_{CCH} (C-CH_2-) = \arccos \left(-\sqrt{\frac{1+\cos\theta_{HCH}}{2} \cdot \frac{1+\cos\theta_{HCH}}{2}} \right) = 109,54^\circ$$

y aplicando la hipótesis c)

$$\theta_{CCH} (C-CH<) = 109,5 - (111,2 - 109,5) = 107,8^\circ$$

Mediante razonamientos similares para los ángulos C-C-C se llega

$$\theta_{CCC} \left(\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array} \right) = 109,54^\circ$$

$$\theta_{CCC} (H_2C<) = 112,40^\circ$$

$$\theta_{CCC} \left(\begin{array}{c} | \\ H-C- \\ | \end{array} \right) = 110,97^\circ \text{ (calculado por la hipótesis c)}$$

En apoyo de nuestra hipótesis c) vino el hecho de que al no ser independientes los valores θ_{CCC} y θ_{CCH} para $H-\begin{array}{c} | \\ C- \\ | \end{array}$, deben satisfacer la relación

$$\theta_{CCC} = \arccos \left(-\sqrt{\frac{1+2\cos\theta_{CCH}}{3}} \right)$$

cordancia con el valor 107,88 obtenido independientemente.

Para efectuar los cálculos hemos promediado las distancias CC y CH en la cadena, pues difieren poco entre sí. También hemos tomado para la distancia CC contiguo a CO el promedio (1,504 Å) de su valor en el acetaldehído (1,501 Å) y en la acetona (1,507 Å) y para la distancia CH contiguo a CO el promedio (1,115 Å) de su valor en el acetaldehído (1,114 Å) y en el formaldehído (1,116 Å). En la tabla VI.2 resumimos las distancias y ángulos de enlace empleados.

TABLA VI.2 : Datos geométricos (longitudes en Å y ángulos en grados).

enlace:		C-C	C-H	C-O
situación	contiguo a CO	1,504	1,115	-
	en la cadena	1,526	1,093	-
	en aldehidos	-	-	1,216
	en cetonas	-	-	1,222

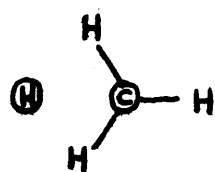
ángulo		CCC	CCH	CCC	OCH
vértice	carbono primario	-	-		
id.	secundario	112,5	109,5	-	-
id.	terciario	111,0	108,0	-	-
id.	cuaternario	109,5	-	-	-
	en aldehidos	-	-	124,0	117,5
	en cetonas	-	-	121,4	-

VI.7.-Elección de las conformaciones

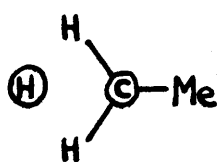
La geometría de las moléculas que estudiamos no esté completamente determinada por las distancias y ángulos de enlace de la tabla VI.1, ya que aún queda libre el giro alrededor de los ejes carbono-carbono. En el acetaldehído y en la acetona hemos efectuado cálculos para diversas conformaciones, encontrando que el valor del momento dipolar depende un poco de la conformación, pero la derivada $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial R_{CO}}$ es prácticamente constante. Basados en

FIGURA 1 :

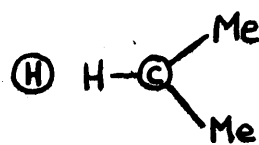
Conformacion de las moléculas estudiadas



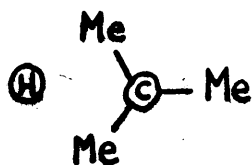
Me CHO



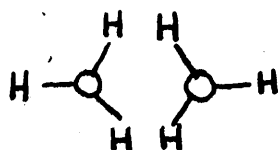
Et CHO



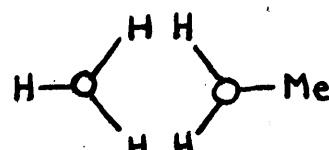
iPr CHO



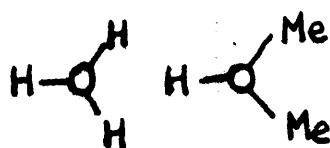
tBu CHO



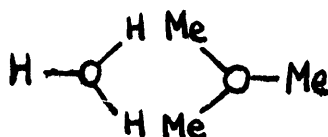
Me₂ CO



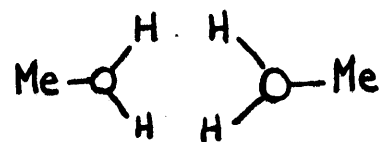
Me-CO-Et



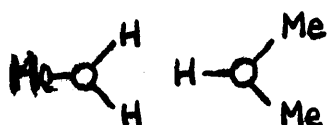
Me-CO-iPr



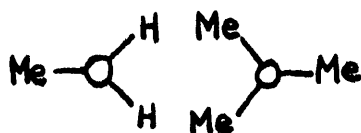
Me-CO-tBu



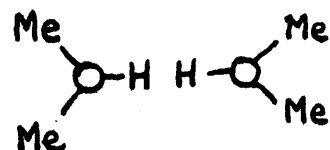
Et₂ CO



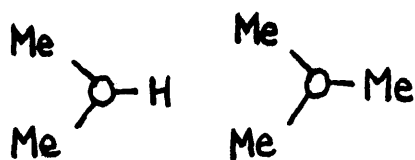
Et-CO-iPr



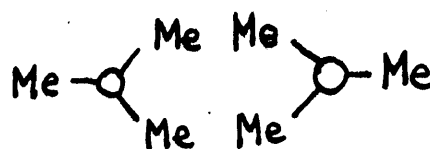
Et-CO-tBu



iPr₂ CO



iPr-CO-tBu



tBu₂ CO

cada molécula, que expresamos mediante la figura VI.1. En ella se esquematizan las moléculas vistas desde el eje del carbonilo, de forma que el significado de cada diagrama es fácil de deducir.

Para determinar las coordenadas cartesianas de los átomos de cada molécula se empleó la calculadora HP. 9820 del I.Q.F. - Rocasolano y el programa CORCAR (nº 130 del QCPE) traducido al lenguaje BASIC de dicha calculadora.

VI.8.-Resultados obtenidos para las intensidades

Si todas las hipótesis expuestas en los apartados precedentes fueran correctas, las intensidades serían proporcionales al cuadrado de las derivadas del momento dipolar, es decir

$$A_{co} = K \left| \frac{\partial \vec{P}}{\partial R_{co}} \right|^2$$

donde K sería una constante empírica que puede obtenerse promediando los valores del cociente

$$\frac{A_{co}(\text{exp})}{\left| \frac{\partial \vec{P}}{\partial R_{co}} \right|^2} \approx K \quad [30]$$

La constancia de este cociente nos sirve para estudiar la validez de la teoría empleada. En la tabla VI.3 se comparan las derivadas del momento dipolar obtenido por los métodos CNDO e INDO y se dan los valores calculados para la constante K de la ec. [30], los números de ondas ν_{co} y la masa m_{CH_2} de cada compuesto R_1R_2CO . Del examen de esta tabla debemos destacar los siguientes resultados:

- a) Las derivadas calculadas por los métodos CNDO e INDO concuerdan bastante bien. Sólo en dos ocasiones difieren en mas del 4%, y nunca en más del 6%.
- b) El valor de K y el número de ondas ν_{co} experimental no son independientes. En general K varia muy poco en compuestos con parecido número de ondas, y crece al crecer éste. (Hay alguna excepción, como en los aldehidos EtCHO y iPrCHO).

TABLA VI.1 : Energías y momentos dipolares por el método CNDO
(R_{CO}^0 es la distancia CO de equilibrio, 1,222 en cetonas, 1,216 en aldehidos y 1,2078 en H_2CO).

MOLECULA	ENERGIA (u.a.)			MOMENTO (Debyes)		
	$R_{CO}^0 + 0,07$	R_{CO}^0	$R_{CO}^0 - 0,07$	$R_{CO}^0 + 0,07$	R_{CO}^0	$R_{CO}^0 - 0,07$
H_2CO	26,83424	26,83206	26,78266	2,1537	1,8946	1,5604
Me CHO	35,55093	35,54341	35,48990	2,9043	2,5605	2,2032
Et CHO	44,24179	44,23456	44,18137	2,8613	2,5268	2,1813
iPr CHO	52,92859	52,92156	52,86866	2,9045	2,5592	2,2016
tBu CHO	61,60997	61,60228	61,54896	2,9515	2,5503	2,1502
Me_2CO	44,26034	44,24759	44,18949	3,3933	2,9921	2,6081
Me CO Et	52,94995	52,93750	52,87973	3,3503	2,9526	2,5827
Me CO iPr	61,63693	61,62454	61,56696	3,3892	2,9832	2,6019
Me CO tBu	70,31474	70,30212	70,24448	3,3639	2,9296	2,5139
Et_2CO	61,63950	61,62735	61,56991	3,2970	2,9201	2,5583
Et CO iPr	70,32643	70,31433	70,25709	3,3292	2,9434	2,5700
Et CO tBu	79,00413	78,99181	78,93450	3,3219	2,8856	2,4835
iPr_2CO	79,01234	79,00026	78,94316	3,3340	2,9472	2,5671
iPr CO tBu	87,69302	87,68061	87,62339	3,3648	2,9209	2,5060
tBu_2CO	96,19942	96,18679	96,12939	3,3699	2,9084	2,4703

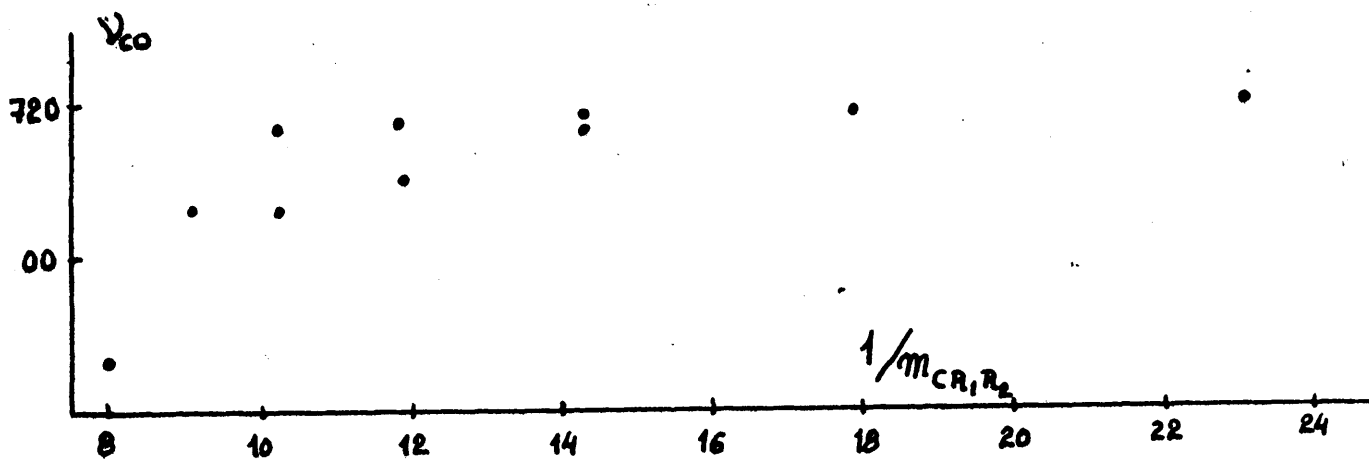
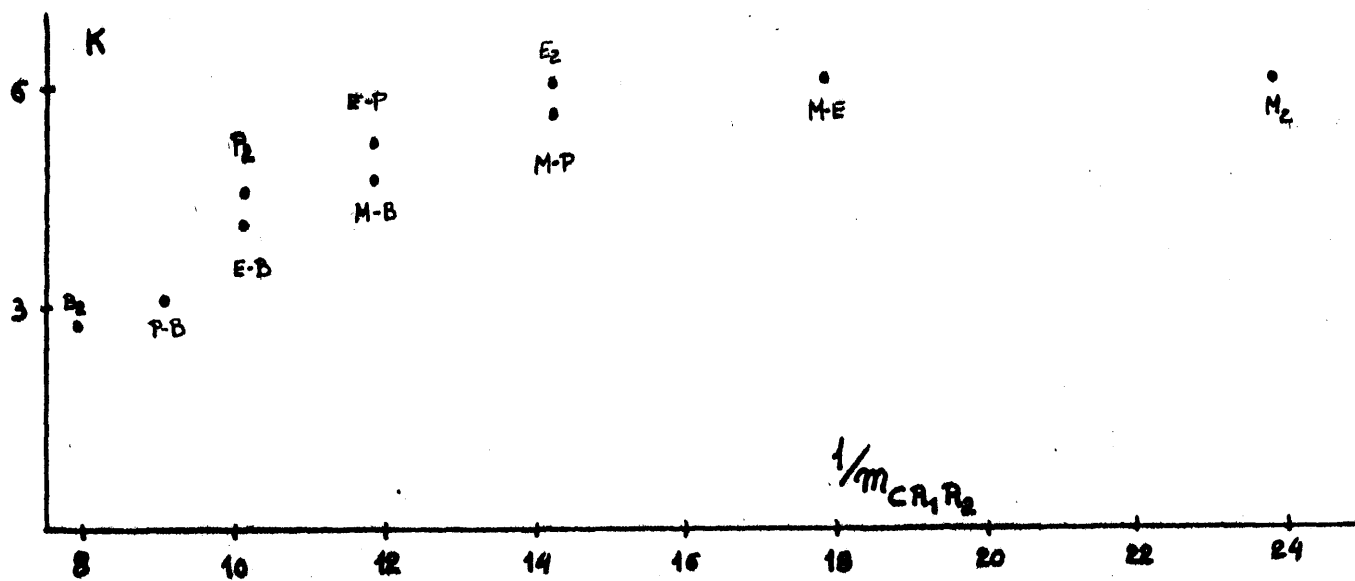
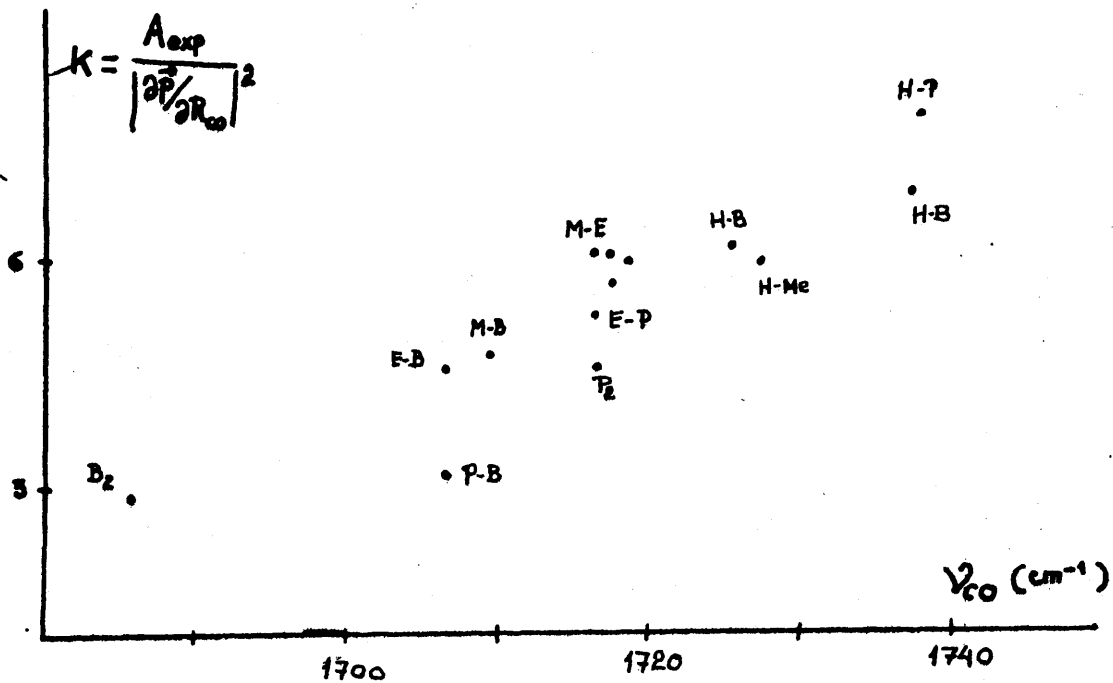
TABLA VI.1 bis : Energías y momentos dipolares por el método INDO
 .(R_{CO}^0 es la distancia CO de equilibrio. 1,222 en cetonas, 1,216 en
 aldehidos y 1,2078 en H_2CO)

MOLECULA	ENERGIA (u.a.)			MOMENTO (Debyes)		
	$R_{CO}^0 + 0,07$	R_{CO}^0	$R_{CO}^0 - 0,07$	$R_{CO}^0 + 0,07$	R_{CO}^0	$R_{CO}^0 - 0,07$
H_2CO	25,74134	25,73864	25,68951	2,2004	1,8828	1,4875
Me CHO	34,20176	34,19330	34,13947	2,8038	2,5362	2,1550
Et CHO	42,63813	42,62990	42,57633	2,8638	2,5281	2,1533
iPr CHO	51,07152	51,06348	51,01019	2,9013	2,5558	2,1684
tBu CHO	59,49960	59,49098	59,43732	2,9069	2,5024	2,0827
Me_2CO	42,65471	42,64064	42,58160	3,3011	2,9299	2,5460
Me CO Et	51,08976	51,07593	51,01716	3,2675	2,9103	2,5444
Me CO iPr	59,52311	59,50941	59,45087	3,2994	2,9334	2,5534
Me CO tBu	67,94769	67,93381	67,87526	3,2475	2,8473	2,4341
Et_2CO	59,52473	59,51114	59,45266	3,2546	2,8946	2,5417
Et CO iPr	67,95805	67,94458	67,88632	3,2777	2,9154	2,5458
Et CO tBu	76,38253	76,36889	76,31061	3,2289	2,8262	2,4205
iPr_2CO	76,39031	76,37693	76,31886	3,2788	2,9148	2,5377
iPr CO tBu	84,81778	84,80414	84,74601	3,2615	2,8506	2,4300
tBu_2CO	93,06934	93,05552	92,99724	3,2369	2,8100	2,3894

TABLA VI.3. Derivadas del momento dipolar y resultados para las intensidades ($K = A_{exp} / (\partial \vec{p} / \partial R_{CO})^2$, A_{exp} en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$, \vec{p} en debyes y R_{CO} en Å).

MOLECULA	$(\partial \vec{p} / \partial R_{CO})$		$A_{exp} \cdot 10^{-4}$	$K \cdot 10^{-2}$		ν_{CO} (cm^{-1})	m_{CR_2} (U.A.A)
	CNDO	INDO		CNDO	INDO		
Me CHO	5,01	5,20	1,47	5,9	5,4	1728	28
Et CHO	4,86	5,08	1,61	6,8	6,3	1738	42
iPr CHO	5,02	5,24	1,96	7,8	7,2	1739	56
tBu CHO	5,72	5,89	2,00	6,1	5,8	1726	70
Me ₂ CO	5,61	5,39	1,86	5,9	6,4	1719	42
Me CO Et	5,48	5,18	1,81	6,0	6,7	1718	56
Me CO iPr	5,62	5,33	1,77	5,6	6,2	1718	70
Me CO tBu	6,07	5,81	1,73	4,7	5,1	1710	84
Et ₂ CO	5,28	5,59	1,66	6,0	6,4	1717	70
Et CO iPr	5,42	5,23	1,54	5,2	5,6	1717	84
Et CO iBu	5,99	5,73	1,47	4,1	4,5	1707	98
iPr ₂ CO	5,48	5,29	1,35	4,5	4,8	1717	98
iPr CO tBu	6,13	5,88	1,26	3,4	3,7	1707	112
tBu ₂ CO	6,43	6,20	1,17	2,8	3,0	1686	126

$\Gamma = \text{metallo}$ $E = \text{elilo}$ $\Gamma = \text{isopropilo}$ $B = \text{tercibutilo}$



unida al oxígeno m_{C,R_2} , y entre el valor de K y dicha masa (vease las figuras 2, 3, y 4.).

d) Cuando los sustituyentes R_1 y R_2 son voluminosos disminuye el valor de K .

De estos resultados se pueden extraer las siguientes consecuencias que resumimos a continuación:

1º) La diferencia entre los resultados INDO y CNDO para las intensidades es pequeña frente a la influencia de la parametrización empleada. Lo mismo ocurre para las magnitudes que estudiamos en el siguiente apartado.

2º) Según los resultados b) y c), el modelo diatómico solo es aplicable en moléculas que tengan la frecuencia ν_0 muy parecida. Este modelo va mejor en el cálculo de las frecuencias que en el de las intensidades, como se verá más adelante.

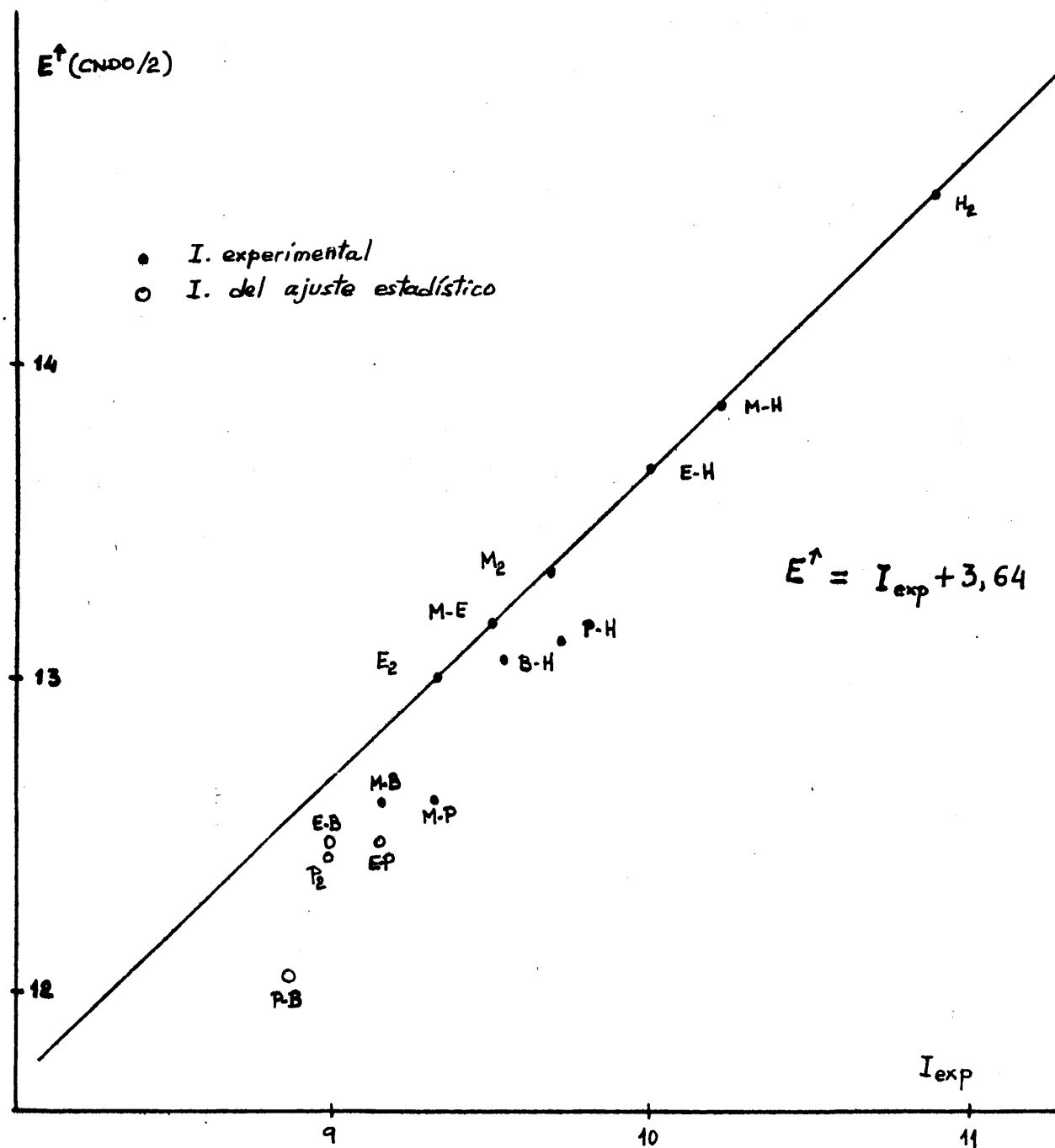
3º) Es muy probable que las geometrías adoptadas para los derivados del isopropilo y del tercbutilo no sean las más adecuadas. Con los datos de la tabla VI.3 no es posible distinguir con seguridad entre los efectos de la desviación del modelo diatómico y los efectos de emplear geometrías aproximadas, pero si puede distinguirse mediante los datos de potencial de ionización manejados en el próximo apartado.

VI.9.-Potenciales de ionización

El potencial de ionización es la energía necesaria para retirar un electrón de una molécula neutra. Su valor experimental depende ligeramente del método empleado para medirlo (vease por ejemplo ⁽¹⁰⁸⁾) y su valor teórico también puede obtenerse por diversos métodos ⁽¹⁰⁹⁾. Nosotros nos fundaremos en el teorema de Koopmans ⁽⁴⁹⁾ que aunque no suele conducir a valores absolutos de

FIGURA 5

Representación de la energía del H.O.M.O (E^\uparrow) obtenida mediante el método CNDO frente al potencial de ionización



masiado buenos, resulta adecuado para estudiar las variaciones del potencial de ionización al cambiar los sustituyentes de una molécula. Es fácil demostrar⁽¹⁰⁾ que $I(\text{Koopmans}) > I(\text{experimental})$, debido a que al aplicar el teorema se desprecia la energía ganada al pasar los electrones de los orbitales de la molécula a los del ión.

Teniendo en cuenta que el electrón que se pierde al ionizar las cetonas está muy localizado sobre el oxígeno (pertenece a uno de los pares no compartidos), es de esperar que la diferencia $I_{\text{cal}} - I_{\text{exp}}$ varíe muy poco de unas cetonas a otras. De hecho así debe ocurrir ya que al representar la energía CNDO del último orbital ocupado frente al potencial de ionización experimental de los compuestos R_1R_2CO se obtiene fig. 5 exactamente una recta de pendiente unidad si $R_i = H, Me, \text{ ó } Et$. Los derivados del isopropilo y del terbutilo presentan un potencial de ionización calculado más pequeño, lo que puede explicarse suponiendo que las geometrías asignadas a las moléculas en que intervienen estos radicales están más lejos de las de equilibrio que las asignadas a las moléculas en que sólo intervienen H, Me y Et.

VI.10.-Constantes de fuerza

Si el modelo diatómico fuera estrictamente aplicable, las únicas desviaciones de los valores de ν_{CO} se deberían a los cambios en la constante de fuerza k_{CO} de

$$\nu_{CO} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_{CO}}{\mu_{CO}}}$$

donde $\frac{1}{\mu_{CO}} = \frac{1}{m_O} + \frac{1}{m_C}$. Si se expresan las masas en U.M.A. y ν_{CO} en cm^{-1} puede escribirse.

$$k_{CO}^e = 0,05889 \mu_{CO} \nu_{CO}^2 \text{ dinas/cm}$$

donde k_{CO}^e sería el valor "experimental" de la constante. También puede definirse el valor teórico

$$k_{CO}^T = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_{\text{total}}}{\partial R_{CO}^2} \right)_{R_{CO}^0} \quad [32]$$

el mínimo de la energía total. Si en cada molécula calculamos la energía para tres valores de R_{co} y ajustamos una parábola tenemos

$$E_{TOTAL} \simeq A_2 R^2 + A_1 R + A_0$$

$$k_{co}^T \simeq A_2$$

Si el modelo diatómico y el método CNDO son adecuados debería ser $k_{co}^T = k_{co}^e$, pero en la práctica el resultado es muy distinto, como puede verse en la tabla VI. 4. Del examen de las constantes de fuerza del formaldehído y sus derivados deuterados (que deberían tener igual valor de k_{co}) se deduce que el fallo del modelo diatómico no afecta al valor de las constantes k en mas de un 5% mientras que los valores calculados de k_{co}^T son todos del orden del 65% mayores que los correspondientes valores de k_{co}^e .

TABLA VI. 4. : Constantes de fuerza teóricas y experimentales
(los coeficientes A son para E en unidades atómicas y R en A)

MOLECULA	$\nu_{co}^{(gas)}$ (cm^{-1})	$k_{co}^e \cdot 10^{-5}$ ($dinas/cm$)	A_2	$E = A_2 R^2 + A_1 R + A_0$ $- A_4$	$- A_0$	$k_{co}^T \cdot 10^{-5}$ ($dinas/cm$)
H_2CO	1744	12,3	4,818	12,008	19,358	21,0
$HD CO$	1723	12,0	"	"	"	"
$D_2 CO$	1700	11,7	"	"	"	"
$Me \cdot CHO$	1752	12,4	4,693	11,849	28,074	20,5
$Me_2 CO$	1738	12,2	4,627	11,816	36,719	20,2
$Me \cdot CO \cdot Et$	1739	12,2	4,624	11,804	45,419	20,2
$Me \cdot CO \cdot iPr$	1734	12,1	4,611	11,770	54,128	20,1
$Me \cdot CO \cdot tBu$	1726	12,0	4,594	11,729	62,829	20,0

La explicación de este error tan exagerado la sugiere la comparación de las distancias de equilibrio R_{co}^0 de cada molécula con las $R_{co}^* = -\frac{A_1}{2A_2}$ que dan los mínimos de las parábolas ajustadas

TABLA VI. 5. Resultados del ajuste a cúbicas

MOLECULA	$E = A_3 R^3 + A_2 R^2 + A_1 R + A_0$			
	$-A_3$	A_2	$-A_1$	$-A_0$
H ₂ CO	6,2818	27,5789	39,4659	8,3287
Me CHO	6,3688	27,9279	40,0825	16,5511
Me ₂ CO	6,3727	27,9956	40,3472	25,1198
Me CO Et	6,3363	27,8560	40,1650	33,8905
Me CO iPr	6,4211	28,1598	40,5254	42,4360
Me CO tBu	6,4217	28,1416	40,4803	51,1404

$$k_{co}^T = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_{co}^2} \right)_{R^*} = 3 A_3 R_{co}^* + A_2$$

TABLA VI. 6.: Relación entre la constante de fuerza teórica y la distancia de equilibrio

MOLECULA	R_{co}^o (exp.)	R_{co}^* (paráb.)	R_{co}^* (cúb.)	$k_{co} \cdot 10^{-5}$ (dinas/cm)			I.W.
				paráb.	cúb.	exp.	
H ₂ CO	1,208	1,246	1,246	21,0	16,3	12,3	2,150
Me CHO	1,216	1,262	1,264	20,5	16,5	12,4	1,951
Me ₂ CO	1,222	1,277	1,280	20,2	15,3	12,2	1,866
Me CO Et	"	1,276	1,280	20,2	15,3	12,2	1,869
Me CO iPr	"	1,276	1,280	20,1	15,2	12,1	1,861
Me CO tBu	"	1,277	1,280	20,0	15,2	12,0	1,867

(primeras columnas de la tabla 5). Es de esperar que si, al calcular la constante de fuerza, en vez de tomar los tres valores de R_{CO}^0 próximos a R_{CO}^0 los tomamos próximos a R_{CO}^* los resultados varían, pues R_{CO}^0 y R_{CO}^* son apreciablemente distintos. Para tomar en cuenta este efecto pueden sustituirse las parábolas por cúbicas (ajustadas a cuatro puntos de energía) y hallar k_{CO}^T mediante la derivada [32] tomada en el mínimo de la cúbica R_{CO}^* (tabla 5). Haciéndolo así se obtienen las constantes de fuerza teóricas de la tabla 6, que ya sólo difieren en un 25% de las experimentales. La derivada [32] obtenida con la cúbica, en la distancia R_{CO} experimental conduce a los mismos valores de k_{CO}^T que las parábolas del principio, lo que pone de relieve que la geometría molecular supuesta al calcular constantes de fuerza por el método CNDO/2 tienen una influencia decisiva sobre los resultados obtenidos.

VI.11.- Longitud del enlace CO. Relación con el índice de Wiberg

El índice de Wiberg entre los átomos M y N se define ⁽¹¹¹⁾

$$W_{MN} = \sum_{\mu \in M} \sum_{\nu \in N} P_{\mu\nu}^2$$

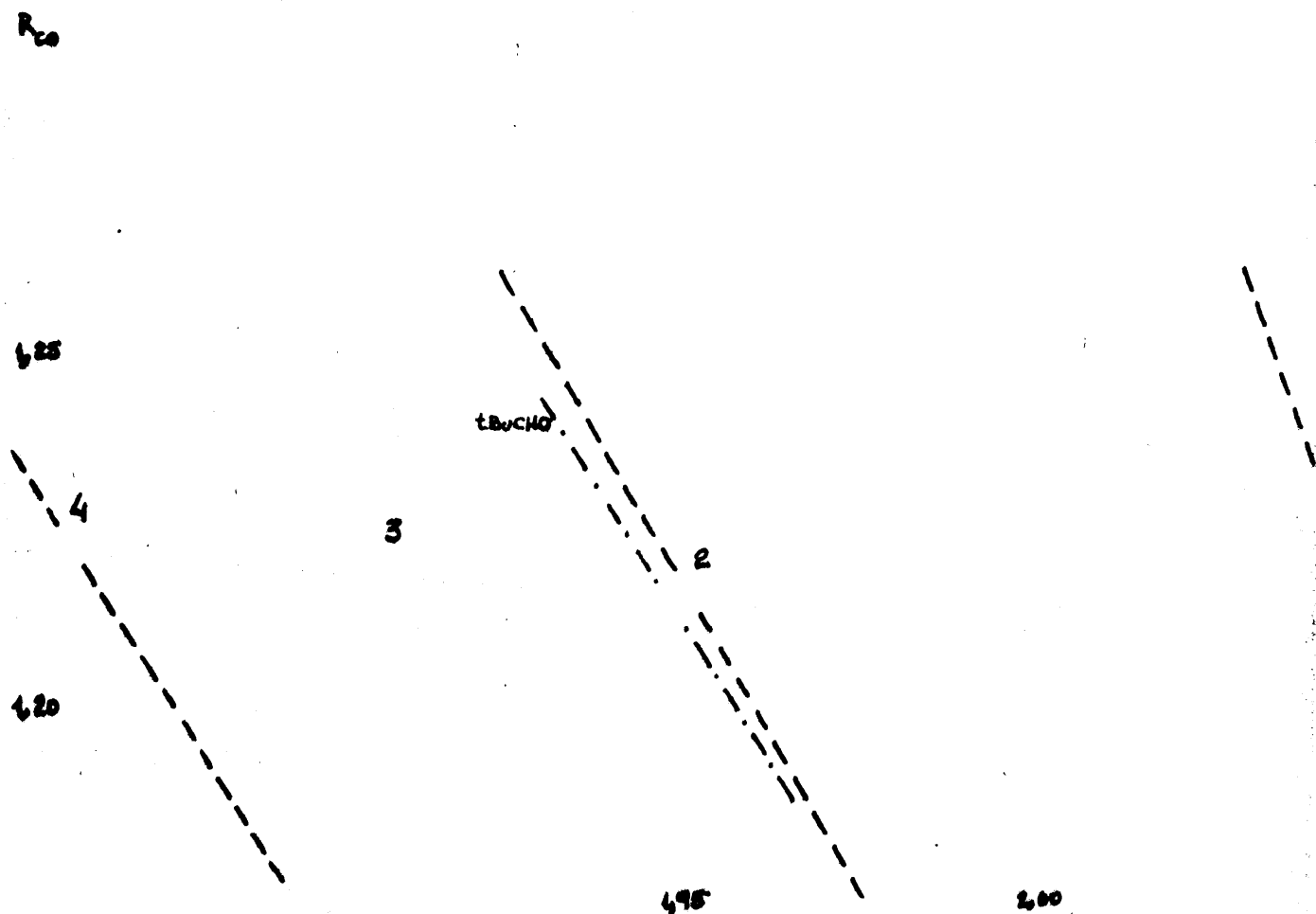
Hemos colaborado en la escritura de una subrutina que añadida al programa CNDO que empleamos permite calcular, entre otras cosas, estos índices (de utilidad parecida a la de los índices de enlace de los métodos tipo Hückel). La descripción de la subrutina, que no presenta dificultades especiales, puede encontrarse en ⁽¹¹²⁾. Hemos calculado estos índices, con objeto de comprobar si existe una relación lineal entre ellos y las distancias de equilibrio, análoga a la que existe con los índices de enlace en moléculas conjugadas. Para el caso del enlace CO los resultados pueden comprobarse en la en la figura 6. En ella la línea continua une los puntos (W_{CO}, R_{CO}) para la distancia R_{CO} de equilibrio (determinada por microondas en cuatro compuestos car

FIGURA 6.

RELACION ENTRE LA DISTANCIA CO Y EL INDICE DE WIBERG

$$R_{co} = 1,3712 - 0,07965 W_{co}$$

Nº	MOLECULA	W_{co}	R_{co} exp	R_{co}
1	FORMALDEHIDO	2,0497	$1,208 \pm 0,001$	1,207
2	ACETALDEHIDO	1,9506	$1,216 \pm 0,002$	1,21
3	ACROLEINA	1,9196	$1,219 \pm 0,005$	1,21
4	ACETONA	1,8658	$1,222 \pm 0,003$	1,22



dice de Wiberg calculado con la distancia R_{CO} que se postule en tres casos (H_2CO , $MeCHO$ y Me_2CO) en que la distancia de equilibrio es conocida. Es evidente que el corte de las líneas de trazos con la línea continua permite calcular con gran precisión distancias de equilibrio desconocidas. Así para el $tBuCHO$ la línea de trazos es muy aproximadamente

$$W_{CO} (tBu-CHO) = 2,704 - 0,622 R_{CO}$$

mientras que la línea que relaciona R_{CO}^0 con W_{CO} es

$$R_{CO}^0 (\text{cualquier comp.}) = 1,3712 - 0,07965 W_{CO}$$

con lo que resulta

$$R_{CO}^0 (tBu-CHO) = 1,216_0 \text{ \AA}$$

Se puede comprobar de esta forma que la suposición $R_{CO}^0 = \text{cte}$ para todos los aldehídos es correcta. Por el mismo método se obtiene, como ejemplo

$$R_{CO} (Me-CHO) = 1,215_8 \text{ \AA}$$

y análogamente ocurre en las cetonas.

VI.12.-Indicación sobre los momentos dipolares

Los momentos dipolares experimentales se ven influidos por la conformación de las moléculas, por lo que entre las estudiadas sólo podemos comparar los datos teóricos y experimentales en el acetaldehído, la acetona y el formaldehído:

MOLECULA	\vec{p}_{exp}	\vec{p}_{CNDO}
H ₂ CO	2,34	1,89
Me CHO	2,69	2,60
Me ₂ CO	2,90	2,98

Aparte de los problemas teóricos que presenta la determinación exacta del momento dipolar por el método CNDO, que se discutieron en el capítulo III, queremos destacar aquí la influencia de la geometría que se suponga para la molécula al calcular el momento. Si se toma la distancia R_{co} de energía CNDO mínima el momento dipolar calculado se incrementa aproximadamente en

$$\Delta \vec{p} = \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial R_{co}} \right) (R_{co}^* - R_{co}^0) \simeq 0,25 \text{ debyes}$$

Seria de gran interés encontrar una parametrización del CNDO que reprodujese la geometría experimental, aunque fuera corrigiendola en cada molécula, con objeto de eliminar el dilema entre calcular en la geometría experimental o en la de energía mínima.

VI.13.-Discusión final

En el estado en que queda el tema lo más adecuado parece ser abandonar el modelo diatómico y desarrollar una versión del metodo CNDO que, combinada con un programa de cálculo de coordenadas normales, permita calcular la intensidad de cualquier banda. Para ello resulte de gran interés la experiencia adquirida con el modelo diatómico, pues nos permite buscar una parametrización adecuada.

Más concretamente estamos interesados en escribir un programa que, tomando como subrutina el CNDO modificado, calcule las constantes de fuerza y las derivadas del momento dipolar en coordenadas cartesianas y a partir de ellas las coordenadas normales y las intensidades. Puede pensarse que la exactitud de las constantes de fuerza obtenidas no sea suficiente para dar utili

suelto escogiendo adecuadamente el método de cálculo y la paramecesarios para que "calibrando" el programa con los espectros de mo
léculas parecidas a las que se quieran estudiar, resulte de gran
utilidad en la asignación de las vibraciones normales y en la de
terminación de funciones potenciales de vibración.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Resumen

En el presente trabajo se ha abordado el cálculo de intensidades infrarrojas de la banda de tensión del grupo carbonilo, suponiendo que la vibración está localizada sobre los dos átomos del enlace CO.

Se ha tratado de reproducir las intensidades experimentales mediante varios métodos, deduciendo las ventajas e inconvenientes de cada uno, y se ha relacionado el resultado con la aplicabilidad de la hipótesis de la localización de la vibración de tensión CO.

En el primer capítulo se ha discutido el significado y la forma de emplear las coordenadas normales para analizar los espectros de vibración moleculares, empleando un formalismo basado en la definición de operadores vectoriales adecuados, en vez de el habitual.

El segundo capítulo trata de la medida experimental de intensidades y de la influencia del disolvente. En él, se estudia hasta que punto pueden diferir los datos experimentales y teóricos por efecto de los errores experimentales.

En el tercero se expone la teoría básica necesaria para llegar al cálculo teórico de intensidades, mediante métodos de cálculo semiempíricos, detallando la aplicación de los métodos CNDO e INDO, que se emplearan mas adelante.

El cuarto capítulo contiene la exposición de un método estadístico desarrollado por nosotros para evaluar magnitudes relacionadas con un enlace AB en moléculas R_1R_2AB , cuando varían los sustituyentes R_1 y R_2 . El método se aplica, con buenos resultados, al cálculo de intensidades A_{CO} , frecuencias

y potenciales de ionización de las cetonas.

En el quinto se estudia comparativamente la aplicación de los métodos pi-electronicos de Pariser-Parr y de Hückel a la determinación de las derivadas del momento dipolar necesarias para calcular intensidades. Se encuentran pocas diferencias entre los resultados de ambos métodos y se propone reformar las hipótesis admitidas por S. Desnainou y S. Bratoz en sus trabajos sobre este tema.

Por último, en el sexto capítulo se discuten detalladamente las implicaciones de suponer que una vibración esté localizada, y se aplican los métodos CNDO e INDO al cálculo de la intensidad de la vibración localizada ν_{co} . Se estudia también el empleo del método CNDO para obtener potenciales de ionización, constantes de fuerza y distancias de enlace de las moléculas tratadas.

Conclusiones

Del trabajo realizado se extraen las siguientes conclusiones destacables:

1) Los métodos pi-electronicos dan resultados poco convincentes al aplicarlos al cálculo de derivadas del momento dipolar, especialmente si se utilizan estos métodos admitiendo, como es usual, que el cambio de los sustituyentes del grupo carbonilo no afecta mas que a la derivada de la componente pi del momento dipolar, es decir, suponiendo que la derivada de la componente sigma es igual para todos los compuestos.

2) La fórmula, basada en la localización de la vibración de tensión del grupo carbonilo

$$A_{co} = cte \cdot \left| \frac{\partial \vec{P}}{\partial R_{co}} \right|^2$$

sólo puede aplicarse para compuestos carbonilicos en los que ν_{co}

sea muy parecida. Existe una relación entre el cociente $A_{\text{eq}}/A_{\text{co}}$ y la frecuencia ν_{co} , y entre dicho cociente y la masa de los sustituyentes del carbonilo.

3) Al calcular intensidades en infrarrojo de bandas características, es conveniente tener en cuenta no sólo los átomos del enlace que dá nombre a la banda sino, por lo menos, también los átomos contiguos.

4) La geometría molecular (distancias, ángulos de enlace y conformación) que se suponga al efectuar los cálculos afecta apreciablemente al valor del momento dipolar, pero en mucha menor cuantía a su derivada respecto de R_{co} .

Los métodos CNDO e INDO conducen a resultados parecidos en el cálculo de las derivadas del momento dipolar.

5) Las constantes de fuerza calculadas a partir de energía CNDO, ajustando una parábola, varían apreciablemente según se determinen en las proximidades de la distancia de equilibrio experimental o en el mínimo de energía teórica CNDO.

Los resultados parecen mejores cuando se calculan en el mínimo de energía CNDO.

6) La relación entre el potencial de ionización calculado y experimental es casi exactamente lineal. Sólo se presentan desviaciones en moléculas para las que la geometría adoptada podría no ser correcta (derivados del isopropilo y tercbutilo). Es de esperar que esta anomalía afectara también a las intensidades calculadas, sumando su efecto al de la no localización.

REFERENCIAS Y NOTAS

- 1.-M. BORN y J.R. OPPENHEIMER; Ann. Physik, 84, 457(1927)
- 2.-J.L. NIETO RODRIGUEZ; Tesis Doctoral, Madrid 1972
- 3.-R.G. BODY, D.S. McCLURE y E. CLEMENTI; J. Chem. Phys., 49, 4916(1968)
- 4.-D.M. BISHOP y M. RANDIC; J. Chem. Phys., 44, 2480(1966)
- 5.-R.P. FEYNMAN; Phys. Rev., 56, 340(1939)
- 6.-W. CLINTON; J. Chem. Phys., 33, 1603(1960)
- 7.-M. ALLAVENA y S. BRATOZ; J. Chem. Phys, 37, 2138(1962)
- 8.-La proporcionalidad de A y B es bien conocida. El factor de I.41 depende de las unidades y se justificará en el capítulo segundo.
- 9.-Aunque también es una fórmula muy conocida, se justificará al final de II.8.
- 11.-E.B. WILSON, J.C. DECUS y P.C. CROSS; Molecular Vibrations Mc. Graw, N. Y. (1955)
- 12.-F.L. PILAR; Elementary Quantum Chemistry, capítulo V., Mc. Graw, N. Y. (1968)
- 13.-J. FERNANDEZ DIARCE, J. MORCILLO y J. HERRANZ; Anales (A) LII, 181(1956)
- 14.-J. AVERY; The Quantum Theory of Atoms, Molecules and Photons Mc. Graw, U.K. (1972)
- 15.-L. VELLUZ, M. LEGRAND y M. GROSSJEAN; Optical Circular Dichroism, Verlag Chemie (1965)
- 16.-F. WOLDEYE y S. BAGGER; Acta Chem. Scand. 20, 1145(1966)
- 17.-A.S. WEXLER; Integrated Intensities of Absorption Bands in Infrared Spectroscopy en Applied Spectroscopy Reviews, 1(1) (1967)
- 18.-I.U.P.A.C.; Comp. Rend. de la Vintieme Conference (Butterworth, London 1969 pag. 187)
- 19.-D. STEELE; Theory of Vibrational Spectroscopy (Saunders, London 1971 pag. 115)
- 20.-A. WEXLER; loc. cit. pag. 38

- 21.- D.A. RAMSAY; J. Am. Chem. Soc., 74, 72(1952)
- 22.- J. MORCILLO, E. GALLEG0, R. MADRONERO y A.R. TRABAZO; Anales (E), LX, 204(1964)
- 23.- E. GALLEG0, J.M. SANCHEZ y J. MORCILLO; Anales (E) LXVI, 433(1970)
- 24.- E. GALLEG0 y J. MORCILLO; Anales Fis. 69, 55(1973)
- 25.- F.L. PILAR; Loc. cit. pag 7.
- 26.- A. EINSTEIN; Phys. Z. 18, 121(1917)
- 27.- S. SIMONS; Análisis Vectorial (Alhambra Madrid 1968, pag 185)
- 28.- A. MESSIAH; Mecánica Cuántica (Tecnos, Madrid, 1962, pag 61)
- 29.- P.A.M. DIRAC; Proc. Roy Soc., A 117, 610(1928)
- 30.- F.L. PILAR; Loc. cit., pag.119
- 31.- Idem. pag. 121
- 32.- Idem. pag. 123
- 34.- D. STILL.; loc. cit., pag 122
- 35.- E.L. GRAFFORD y H.L. DINSMORE; J. Chem. Phys., 18, 983(1950)
- 36.- Idem.
- 37.- L. ONSANGER; J. Amer. Chem. Soc., 58, 1486(1936)
- 38.- J.G. KIRKWOOD en W.WEST y R.T. EDWARDS; J. Chem. Phys. 5, 14(1937)
- 39.- E. BAUER y M. MAGAT; J. Phys. Radium, 9, 319(1938)
- 41.- S.R. POLO y M.K. WILSON; J. Chem. Phys., 23, 2376(1955)
- 42.- P.N. SCHATZ; Spectrochim. Acta., 21, 617(1965)
- 43.- A. WEXLER. loc. cit. , pag 39
- 44.- G.M. BARROW; J. Chem. Phys., 21, 2008(1953)
- 46.- L.J. BELLAMY y R.L. WILLIAMS; Trans Faraday Soc., 4294(1956)
- 48.- G. DELGADO BARRIO; Tesis Doctoral, Madrid 1973

49.-T.A. KOOPMANS; *Physica* 1, 104(1933)

50.-C.C.J. ROOTHAAAN; *Rev. Mod. Phys.* 23, 69(1951)

51.-G.G. HALL; *Proc. Roy. Soc. (London)* A 205, 541(1951)

52.-R. Mc. WEENY; *Proc. Roy. Soc.*, A 232, 114(1955)

53.-G. DELGADO BARRIO; *loc. cit.* pag. 223

54.-R.S. MULLIKEN; *J. Chem. Phys.* 23, 2343(1955); 36, 3428(1962)

55.-R. LANDSBOFF; *Z. Physik.*, 102, 201(1936)

56.-P.O. LOWDIN; *J. Chem. Phys.*, 18, 365(1950)

57.-A. JULG; *J. Chim. Phys.*, 57, 19(1960)

58.-R.S. MULLIKEN; *J. Chem. Phys.*, 46, 497(1944)

59.-R.S. MULLIKEN; *J. Chim. Phys.*, 46, 497, 675(1949)

60.-R. PARISER y R.G. PARR; *J. Chem. Phys.* 21, 767(1953)

61.-J.A. POPLÉ; *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1375(1953)

62.-J.A. POPLÉ, D.P. SANTRY y G.A. SEGAL; *J. Chem. Phys.* 43, 3129(1965)

63.-Idem, 43, 3136(1965)

64.-D.P. SANTRY y G.A. SEGAL; *J. Chem. Phys.*, 47, 156(1967)

65.-J.M. SICHEL y M.A. WHITEHEAD; *Theoret. Chim. Acta.* 7:32(1967)

66.-S. CHOPLIN y C. FATHMAN; *Theoret. Chim. Acta*, 25, 54(1972)

67.-J.A. POPLÉ y G.A. SEGAL; *J. Chem. Phys.*, 44, 3289(1966)

68.-A. JULG y O. JULG; *Exercices de Chimie Quantique* (Dunod 1970)

69.-Q.C.P.E. nº 29

70.-R. PARISER; *J. Chem. Phys.*, 21, 568(1953)

71.-E. OJINO; *Theoret. Chim. Acta.*, 2, 219(1964)

72.-J.M. MURREL y A.J. HARGREY; *Semiempirical Self-consistent-field.
Molecular Orbital Theory of Molecules* (Wiley 1972)

73.-J.M. SICHEL y M.A. WHITEHEAD; *Theoret. Chim. Acta.*, 7, 32(1967)

- 74.- H. FISCHER y H. KOLLMAR; Theoret. Chim. Acta., 13, 213(1969)
- 75.- J.A. POPLÉ y D.L. BEVERIDGE; Approximate Molecular Orbital Theory, pag. 72.
- 76.- D.D. SHILLADY, F.P. DILLINGSLEY y J.E. BLOOR; Theoret. Chim. Acta., 21, 8(1971)
- 77.- R.M. DIXON, Mol. Phys., 12, 83(1967)
- 78.- J.A. POPLÉ, D.L. BEVERIDGE, P.A. DOBOSH, J. Chem. Phys. 47, 2026(1967)
- 79.- J.C. SLATER; "Quantum Theory of Atomic Structure" (Mc. Graw 1960, pag. 339)
- 80.- C.R.C. HANDEOCK; for Chemistry and. Physics. 54 ed.
- 81.- H. MARGENAU, G.M. MURPHY; Las Matemáticas de la Física y de la Química (E.P.E.S.A., 1952)
- 82.- R. Mc WEENY y T.E. PEACOCK; Proc. Phys.Soc., 70A, 41(1957)
- 83.- M. BONNET y M. COCORDANO; Bull. Soc. Chim. 1705(1962)
- 84.- R.S. MULLIKEN, C.A. RIEKE y W.G. BROWN; J.Am.Chem.Soc., 63, 41(1941)
- 85.- A. STREITWIESER; Molecular Orbital Theory (Wiley pag. 132)
- 86.- F.A. MATSEN; J.Am.Chem.Soc., 72, 5243(1950)
- 87.- G.W. WENLAND y L. PAULING; J.Am.Chem.Soc., 57, 2086(1935)
- 88.- H.C. LONGUET-HIGGINS; J. Chem. Phys., 18, 283(1950)
- 89.- A. JULG y C. FOURNON; J. Chim. Phys., 57, 597(1960)
- 90.- R. PARISER y R.G. PARR; J. Chem. Phys., 21, 767(1953)
- 91.- J.A. POPLÉ; Trans. Faraday Soc., 49, 1375(1953)
- 92.- R. PARISER; J. Chem. Phys., 21, 568(1953)
- 93.- K. OHNO; Theoret. Chim. Acta, 2, 219(1964)
- 94.- G. KLOPFER; J. Am. Chem. Soc. 86, 4550(1964)

- 95.- M.G. MAYER y A.L. SZLAR; J. Chem. Phys., 6, 645(1938)
- 96.- H. KON; Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 275(1955)
- 97.- G.W. WEHLAND; Resonance in Organic Chemistry (Wiley 1955 pag209)
- 98.- S. BESNAINOU, R. PRAT y S. BRATOZ; Comp. Rendu., 253, 2874(1961)
- 100.- J.C. HISATSUNE y D.F. EGGERS Jr.; J.Chem.Phys., 23, 487(1955)
- 101.- G.M. BARROW; J. Chem. Phys., 21, 2008(1953)
- 102.- L.H. CROSS y A.C. ROLFE; Trans Faraday Soc., 47, 354(1951)
- 103.- K. TAKAGI y T. OKA; J.Phys. Soc. Japan, 18 : 1174(1963)
- 104.- Y.G. SMEYERS; Annales (A), LXV, 249(1969)
- 105.- R.W. KILB, C.C. LIN y E.B. WILSON, Jr., J. Chem. Phys. 26 : 1965
(1957)
- 106.- R. NELSON y L. PIERCE; J. Mol. Spectry, 18, 344(1963)
- 107.- D.R. LIDE, Jr; J. Chem. Phys. 33, 1514(1960)
- 108.- A. JULG; Chimie Quantique, pag. 282 (Dunod 1967)
- 109.- J.N. MURRELL y A.J. HARGELL; Semi-empirical Self-consistent-field
Molecular-Orbital Theory of Molecules, pag.25(Wiley 1972)
- 110.- F.L. PILAR; Loc. cit. pag. 541
- 111.- E.B. WILBERG; Tetrahedron, 24, 1083(1968)
- 112.- A. HERNANDEZ LAGUNA; Tesis Doctoral, Madrid (1974)

INDICE

INTRODUCCION	pag. 1
I.- TEORIA DE LOS ESPECTROS DE VIBRACION.....	pag. 4
1.- Potencial de vibración molecular.	
2.- Coordenadas de desplazamiento.	
3.- Forma matricial de la ecuación de Schrödinger para las vibraciones.	
4.- Transformaciones lineales de coordenadas.	
5.- Coordenadas Normales.	
6.- Nomenclatura de los niveles y transiciones.	
7.- Intensidad de las transiciones.Reglas de selección.	
8.- Modos Normales.	
9.- Coordenadas internas. Coordenadas de valencia.	
10.- Obtención de las coordenadas normales a partir de las internas. Matriz G.	
11.- Coordenadas con constante de fuerza cero.	
12.- Separación de la traslación y rotación.	
13.- Vectores de Wilson.	
II.- INTERACCION ENTRE MATERIA Y RADIACION	pag.24
1.- Intensidad de absorción. Aspectos generales.	
2.- Medida experimental de la intensidad.	
3.- Transiciones entre estados.	
4.- Hamiltoniano de una partícula en un campo electromagnético.	
5.- Construcción del hamiltoniano mecanocuántico	
6.- Teoría de la absorción inducida: Caso de una sola partícula y luz polarizada.	
7.- Teoría de la absorción inducida: Caso de va- rias partículas y luz ordinaria.	
8.- Transiciones de vibración.	
9.- Relación entre intensidad integrada y proba- bilidad de transición.	
10.- Efecto del disolvente.	
11.- Metodos indirectos para medir intensidades.	